

**STUDIUM DER REAKTIONEN ZWISCHEN
ALKALI-DIMEREN UND SAUERSTOFF**

DISSERTATION
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Robert Straubinger
aus Garmisch-Partenkirchen

München, den 12. Juni 1981

STUDIUM DER REAKTIONEN ZWISCHEN
ALKALI-DIMEREN UND SAUERSTOFF

DISSERTATION

der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Robert Straubinger

aus Garmisch-Partenkirchen

München, den 12. Juni 1981



1. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Schrötter

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1981

Zusammenfassung

Zur Bestimmung totaler Wirkungsquerschnitte chemischer Reaktionen in der Gasphase werden bereits seit vielen Jahren zahlreiche Experimente durchgeführt. Dazu füllte man die Reaktanden in Zellen, um z.B. nach anschließender Erhitzung die Reaktion beobachten zu können, oder man verwendete Strömungsreaktoren, in denen die Reaktanden zusammengeführt wurden. Eine über die Bestimmung des Gesamtwirkungsquerschnitts hinausgehende Untersuchung war mit diesen Experimenten jedoch nicht möglich.

Heute sind detailliertere Untersuchungen möglich, indem nicht nur die Reaktionsprodukte nachgewiesen werden, sondern auch zusätzlich noch die innere Energie bestimmt wird. Hierbei gibt es unterschiedliches Verhalten, je nachdem, ob endotherme oder exotherme Reaktionen untersucht werden. Während im ersten Fall Energie von außen zugeführt werden muß, wenn die Reaktion ablaufen soll, wird im zweiten Fall bei der Reaktion Energie frei. Diese verteilt sich auf die Reaktionsprodukte. Das geschieht dadurch, daß Moleküle mit hoher kinetischer Energie bzw. in angeregten elektronischen, Vibrations- oder Rotationszuständen aus der Reaktion auslaufen. Die Kenntnis der Verteilung dieser Energie auf die verschiedenen Reaktionsprodukte sowie auf die verschiedenen Zustände eines einzelnen Produkts ist für das Verständnis des ablaufenden Prozesses von großer Wichtigkeit. Die Bestimmung dieser sog. internen Zustandsverteilung ist jedoch nur dann möglich, wenn sich die entstehenden Reaktionsprodukte zum Zeitpunkt des Nachweises noch im "statu nascendi" befinden.

Um diese Bedingungen erfüllen zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit zwei Molekularstrahlen in einer Vakuumapparatur gekreuzt. Bei dieser Experimentieranordnung sind die auftretenden Teilchendichten viel kleiner als bei den anderen, erwähnten Untersuchungsmethoden. Eine Veränderung der elektronischen, der Vibrations-, der Rotations- und der kinetischen Energie des Reaktionsprodukts durch Stoßrelaxation ist dadurch nicht möglich (=Einzelstoßbedingung).

Untersucht wurden Reaktionen zwischen Alkalidimeren (Na_2 , K_2 , Rb_2 , Cs_2) und atomarem Sauerstoff mit beiden Reaktanden im elektronischen Grundzustand. Es wird vermutet, daß sich Reaktionen dieser Art in der Erdatmosphäre abspielen, seit dort die Emission der Na-D-Linien beobachtet wurde. Die untersuchten Reaktionen weisen qualitative Ähnlichkeit auf mit Reaktionen zwischen Alkalidimeren und Halogenatomen. Durch zusätzliche Experimente an diesem System lassen sich somit Vergleiche anstellen, die die Interpretation der Meßergebnisse erleichtern.

Die Erzeugung der Alkalidimere geschah in einem Überschallstrahlrohr. Für diese Strahlquelle ist neben einem beträchtlichen Dimerenanteil (bis 30%) eine sehr schmale Geschwindigkeitsverteilung der Strahlteilchen charakteristisch.

Die Sauerstoffatome wurden entweder durch Dissoziation der Moleküle in einer Mikrowellenentladung oder in der Reaktion von atomarem Stickstoff mit Stickstoffmonoxid erzeugt.

Bei allen Reaktionen zwischen Alkalidimeren und atomarem Sauerstoff wurde Chemolumineszenz beobachtet. Sie konnte Übergängen zwischen niedrigen Energieniveaus der erzeugten Alkaliatome zugeordnet werden. Molekulare Emission wurde im Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 900 nm nicht beobachtet.

Durch Teilchendichtevariationen der Reaktanden konnte gezeigt werden, daß eine Einstufenreaktion stattfindet, d.h. der Prozeß läuft nach der Formel ab:



M Na, K, Rb, Cs

O Sauerstoffatom

Die Exothermizitäten der Reaktionen können aus der Differenz der Dissoziationsenergien der Alkalidimeren und Alkalioxide sowie den inneren und den kinetischen Energien der Reaktanden berechnet werden. Diese Werte führen zu oberen Grenzen für die Energie der elektronischen Anregung der Produktatome, die in allen Experimenten exakt bestätigt wurden.

Im Fall der Reaktion von Caesiumdimeren mit Sauerstoff reicht die Exothermizität aus, um den zweiten Resonanzzustand im Reaktionsproduktatom zu besetzen. Deshalb können hier durch Bestimmung der internen Zustandsverteilung die detaillierten Reaktionskonstanten für die Besetzung der einzelnen elektronischen Zustände gewonnen werden.

Da nicht alle Zustände in Chemolumineszenz beobachtet werden konnten, mußte die Untersuchung der übrigen Zustände mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz vor-

genommen werden. Ein ähnliches Experiment wurde durchgeführt, um zu ermitteln, wieviele Caesiumatome im Grundzustand bei der Reaktion erzeugt werden. Dieser Versuch brachte jedoch kein Ergebnis.

Für die Messungen mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz wurde ein kontinuierlicher, dchstimmbarer Ein-Moden-Farbstofflaser benutzt. Durch die Verwendung eines kontinuierlich arbeitenden Lasers kann eine sehr hohe Empfindlichkeit beim Teilchennachweis erreicht werden; der Ein-Moden-Betrieb garantiert eine ausgezeichnete Frequenzstabilität des emittierten Lichts.

Zur Interpretation der Daten wurde das Harpunenmodell herangezogen. Hiernach wird für die ablaufende Reaktion angenommen, daß zwischen den beiden Reaktanden ein Elektronenaustausch stattfindet, der eine Coulomb-Wechselwirkung zwischen einem Alkaliatom und dem Sauerstoff bewirkt; das zweite Atom des Dimers wird dabei frei.

Die bei der Reaktion $\text{Cs}_2 + \text{O}$ experimentell erhaltenen, detaillierten Reaktionsquerschnitte werden mit Berechnungen aus einer statistischen Theorie der chemischen Reaktion verglichen; die Übereinstimmung ist zufriedenstellend.

Für die bereits erwähnten Alkalidimeren-Halogenreaktionen sind absolute Wirkungsquerschnitte bekannt. Um für die hier untersuchten Reaktionen ebenfalls Absolutwerte zu erhalten, wurden Vergleichsmessungen angestellt. Die totalen Wirkungsquerschnitte für eine Reaktion von Alkalidimeren mit atomarem Sauerstoff nehmen demnach von Natrium bis Caesium stets zu und stimmen mit guter Genauigkeit mit den aus dem Harpunenmodell vorhergesagten Zahlenwerten überein.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung	1
2. Optische Untersuchung von Reaktions- produkten	2
3. Untersuchte Reaktionen	5
4. Experimenteller Aufbau	7
4.1. Meßanordnung und Vakuumkammer	7
4.2. Reaktandenstrahlquellen	9
4.2.1. Der Sauerstoff-Atomstrahl	9
4.2.2. Der Alkali-Dimerenstrahl	12
4.3. Nachweissystem für die Reaktionsprodukte	15
4.4. Empfindlichkeit	19
5. Experimente	24
5.1. Chemolumineszenz	24
5.2. Messungen mittels laserinduzierter Fluores- zenz am System $\text{Cs}_2 + 0$	28
5.2.1. Begründung der Meßmethode	28
5.2.2. Messung der Besetzung des 5d-Zustands	30
5.2.3. Experimente zur Bestimmung der Teilchen- dichte im Grundzustand	35

6. Auswertung	40
6.1. Strahldichten, Drucke, Intensitäten	40
6.1.1. Sauerstoffstrahlquelle	40
6.1.1.1. Dissoziation und Rekombination	40
6.1.1.2. Berechnung der Teilchen- und Flußdichten	43
6.1.2. Alkalidimerenstrahlquelle	45
6.2. Identifizierung der chemolumineszenten Reaktion	51
6.3. Exothermizität und Wirkungsquerschnitte	59
6.4. System $\text{Cs}_2 + \text{O}$: Ergänzung der Daten durch laserinduzierte Fluoreszenz	67
6.4.1. Besetzung des 5d-Zustands	68
6.4.2. Abschätzung der Erzeugung der Alkali- atome im Grundzustand	86
7. Diskussion der Ergebnisse	101
Literaturverzeichnis	111

1. Einleitung

Experimente mit gekreuzten Molekularstrahlen sind sehr gut geeignet, Informationen über Streuprozesse der verschiedensten Art zu gewinnen. Die hierbei auftretenden Drucke sind so gering, daß die ablaufenden Prozesse unter Einzelstoßbedingungen beobachtet werden können.

Für solche Experimente werden sehr empfindliche Nachweismethoden benötigt. Bei einem reinen Teilchennachweis läßt sich dazu die Oberflächenionisation ausnutzen, die jedoch nur für wenige Atom- oder Molekülsorten in Frage kommt. Durch Verwendung eines Massenspektrometers läßt sich diese Art des Nachweises auf beliebige Teilchen ausweiten. Damit lassen sich in erster Linie exakte Streuwinkelverteilungen bestimmen oder Geschwindigkeitsanalysen der gestreuten Teilchen vornehmen.

Die mit diesen Methoden erhaltenen Daten reichen im allgemeinen aus, um Versuche zur elastischen und inelastischen Streuung befriedigend zu interpretieren. Bei reaktiven Prozessen ergeben sich jedoch Schwierigkeiten. Es wird z.B. nur in den seltensten Fällen möglich sein, von der Messung der Translationsenergie eines Reaktionsprodukts auf dessen innere Energie und die Energieverteilung zu schließen. Gerade aber die interne Zustandsverteilung der Reaktionsprodukte läßt detaillierte Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf zu. Die Bestimmung dieser Größe kann -neben einer eindeutigen Identifizierung der auslaufenden Teilchen - in vielen Fällen von einer optischen Untersuchung erbracht werden. Ist die Reaktion nicht chemolumineszent, so müssen dazu Absorptions- oder Fluoreszenzexperimente an den Reaktionsprodukten durchgeführt werden. Die Möglichkeiten einer optischen Untersuchung von Reaktionsprodukten werden im folgenden Kapitel ausführlicher beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wurde die in den untersuchten chemischen Reaktionen entstehende Chemolumineszenz benutzt. Dieser Nachweis kann sehr effizient geführt werden, so daß die bei der gewählten Experimentieranordnung benötigte große Empfindlichkeit erreicht wird.

Die untersuchten Alkali-Sauerstoffreaktionen sind bereits seit längerer Zeit von Interesse, da verschiedene Leuchterscheinungen am Nachthimmel und im Polarlicht mit ihnen in Verbindung gebracht werden /1,2/. Eine exakte Untersuchung sollte die Reaktionspartner und -produkte festlegen sowie den Ablauf des Prozesses verständlich machen.

2. Optische Untersuchung von Reaktionsprodukten

Da die in der Einleitung erwähnten optischen Nachweismethoden sehr vielfältig sind und einige davon in der vorliegenden Arbeit Anwendung finden, wird ein kurzer Überblick über diese Methoden gegeben. Wenn auch die Mehrzahl der Experimente den sichtbaren Spektralbereich zum Nachweis benutzen, so sind sie nicht ausschließlich darauf beschränkt.

Bei Absorptionsmessungen wird möglichst intensives Licht aus einem großen Frequenzbereich in das Reaktionsvolumen eingestrahlt. Die darin befindlichen Teilchen absorbieren nur Photonen ganz bestimmter, charakteristischer Wellenlängen und emittieren das Licht wieder in alle Richtungen. Damit erfährt der Lichtstrahl bei eben diesen Wellenlängen in seiner ursprünglichen Ausbreitungsrichtung eine Schwächung; sie kann mit einem Spektrographen und einem Detektor nachgewiesen werden. Es ist nachteilig, daß Quellen zur Erzeugung von weißem Licht auch bei großer Gesamtleistung keine hohe spektrale Leistungsdichte abstrahlen. Evtl. nachzuweisende Moleküle haben außerdem sehr scharfe Energieniveaus, wodurch nur ein kleiner

Teil des angebotenen Spektrums absorbiert werden kann.

Zusätzlich sind in Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen aufgrund der kleinen Teilchenzahldichten sehr viel mehr Reaktanden als Reaktionsprodukte vorhanden. Beim Nachweis der letzteren dürfen deshalb den ohnehin recht schwachen Spektren nicht noch Absorptionslinien der Reaktanden überlagert sein, um eine Auswertung zu ermöglichen.

Eine wesentliche Verbesserung bei der optischen Untersuchung von Reaktionsprodukten ergibt sich mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF). Die dazu benötigten durchstimmbaren Farbstofflaser arbeiten heute in einem Wellenlängenbereich zwischen 380nm und 1100nm. Hat das zu untersuchende Reaktionsprodukt in diesem Bereich Absorptionswellenlängen zu höheren elektronischen Niveaus, so lassen sich ganz gezielt die Vibrations- und Rotationszustände des unteren elektronischen Niveaus untersuchen. Der Laser hebt die Atome in einen angeregten Zustand, das beim Zerfall emittierte Licht wird ohne spektrale Zerlegung registriert. Die gesamte Intensität stellt ein Maß für die Besetzungsdichte des unteren Zustandes dar. Auf diese Weise können sämtliche Energieniveaus, die eine Absorptionswellenlänge zu einem höheren Niveau im oben genannten Wellenlängenbereich besitzen, nach ihrer Besetzungsdichte abgefragt werden. Das ist insbesondere von Bedeutung für den Grundzustand eines Produktatoms oder -moleküls, dessen Besetzung mit anderen Methoden recht schwer zu bestimmen ist.

Eine vereinfachte Bestimmung der internen Zustandsverteilung ergibt sich durch die Beobachtung der Chemolumineszenz, die in manchen chemischen Reaktionen auftritt. Dabei gehen Teilchen, die aus einer Reaktion in einem angeregten Zustand auslaufen, nach der Lebensdauer dieses Zustands unter Aussendung eines Photons in einen energetisch tieferen über. Dieser Vorgang spielt sich in einem

sehr großen Energiebereich ab. Bei Zerfällen zwischen Vibrations- oder Rotationsniveaus eines Moleküls werden dabei nur Photonen von relativ geringer Energie, d.h. großer Wellenlänge frei. In diesem (infraroten) Spektralbereich kann der Nachweis der Übergänge mittels Chemolumineszenz mit wenigen Ausnahmen /3/ nicht geführt werden, denn die hier verwendeten Photodetektoren erreichen bei weitem nicht die Empfindlichkeit der im Sichtbaren eingesetzten Photonen-zähler. Die zu den angesprochenen Übergängen gehörenden Strahlungslebensdauern liegen in der Größenordnung von 10^{-3} s. Dadurch kann auch in Molekularstrahlexperimenten eine zusätzliche Verfälschung des Zustands des Reaktionsprodukts durch Stoßrelaxation auftreten.

Die Registrierung von Chemolumineszenz beschränkt sich aus den genannten Gründen meist auf den sichtbaren Spektralbereich, d.h. den Nachweis von Übergängen zwischen elektronischen Zuständen. Daraus ist ersichtlich, daß nur stark exotherme Reaktionen für diese Untersuchungsmethode in Frage kommen. Reichen die hiermit erhaltenen Daten nicht aus, um eine befriedigende Interpretation des Reaktionsablaufs zu geben, können sie durch Messungen mittels LIF noch ergänzt werden.

3. Untersuchte Reaktionen

In der hier durchgeführten Versuchsreihe wurden Reaktionen von Alkalidimeren M_2 (Na_2 , K_2 , Rb_2 , Cs_2) mit Sauerstoffatomen im elektronischen Grundzustand $O(^3P)$ untersucht. Neben Arbeiten über ähnliche Systeme (Alkali-Halogen-Reaktionen) gibt es auch solche, die die Alkali-Sauerstoff-Reaktion zum Gegenstand haben. Bisher konnte jedoch keine den ablaufenden Reaktionsmechanismus klären.

Von diesen Veröffentlichungen verdienen zwei Beiträge in Zusammenhang mit dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit:

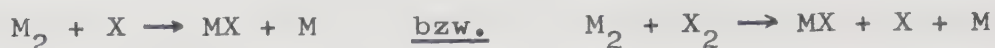
1. Nachdem schon vor längerer Zeit in der Erdatmosphäre zu Zeiten der Dämmerung und im Polarlicht die Emission der Na-D-Linien entdeckt worden war, versuchten Golomb et al, dieses Phänomen zu klären /4/. Dazu wurde Natrium mit einer Rakete in die Erdatmosphäre gebracht, um es dort in 140 km Höhe unter großem Druck expandieren zu lassen. Die Emission von gelbem Natriumlicht wurde beobachtet. Den genauen Reaktionsablauf konnte dieses Experiment allerdings nicht erbringen, weil zu viele Parameter nicht bekannt waren, z.B. der elektronische Zustand des Sauerstoffatoms, der Druck im Reaktionsgebiet (= Teilchendichte), das Verhältnis von Atom- zu Dimerenanteil des Natriums u.a.

Die Autoren interpretierten die Leuchterscheinung mit dem Ablauf einer der folgenden Reaktionen:



Eine Klärung, ob die direkte oder die Zweistufenreaktion stattfand, gelang den Autoren nicht.

2. Zum anderen machten Struve et al /5/ umfangreiche Experimente an dem folgenden Reaktionstyp:



mit M_2 K_2 , Rb_2

X Cl , Br

Dabei entdeckten sie neben der vibronischen Anregung des Alkalihalogenids MX noch starke Chemolumineszenz vom Produktalkaliatom M . Aufgrund dieser Ergebnisse und reaktionskinetischer Modellrechnungen wurden daraus auch Vorhersagen für die hier studierte Gruppe von Reaktionen abgeleitet.

Für die Reaktionen $M_2 + O \rightarrow MO + M$

mit M_2 Na_2 , K_2 , Rb_2 , Cs_2

O Sauerstoffatom

wird gefolgert, daß die gesamte Exothermizität der Reaktion (die deutlich geringer ist als für die Dimeren-Halogen-Reaktionen) in kinetische Energie der beiden Reaktionspartner und in rovibronische Energie des Alkalimonoxids übergehen sollte. Das auslaufende Alkaliatom würde also im elektronischen Grundzustand $^2S_{1/2}$ aus der Reaktion hervorgehen.

Die beiden zitierten Arbeiten führen somit zu unterschiedlichen Aussagen, was neben der Relevanz der Thematik für die obere Atmosphäre noch eine weitere Motivation für die Untersuchung liefert.

4. Experimenteller Aufbau

4.1. Meßanordnung und Vakuumkammer

Experimente mit gekreuzten Molekularstrahlen finden stets in einer Vakuumapparatur statt. Damit können nur Stöße zwischen den Reaktanden auftreten, die innere Energie der Reaktionsprodukte bleibt deshalb erhalten und kann untersucht werden. Die beiden Reaktandenstrahlen durchdringen sich im Reaktionszentrum, das zusätzlich bei Messungen mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz senkrecht zu beiden Strahlrichtungen von einem Farbstofflaserstrahl durchsetzt wird. Das vom Reaktionszentrum ausgehende Chemolumineszenz- oder Fluoreszenzlicht wird mit einem Linsensystem gesammelt und einem Photonen-zähler registriert. Eine anschauliche Darstellung liefert Abb. 1:

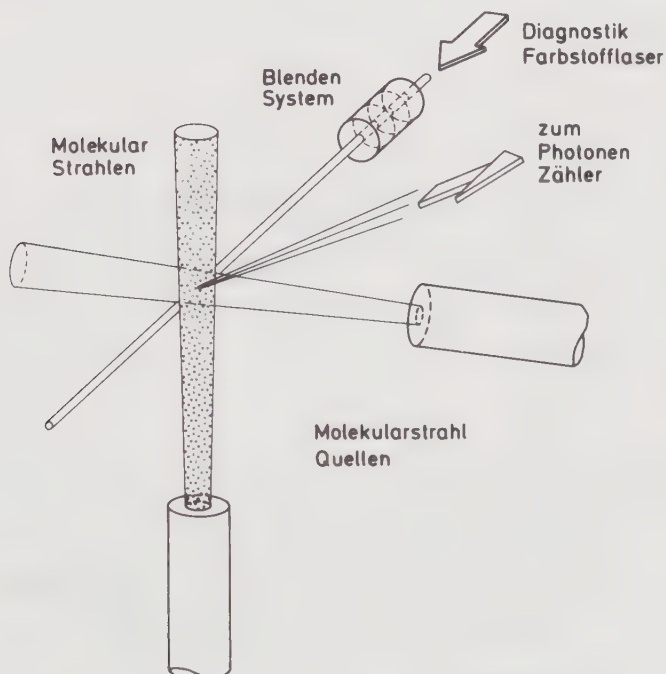


Abb. 1 Prinzipieller Aufbau des Molekularstrahlexperiments

Die in Abb. 2 gezeigte Strahlapparatur wird mit einer Kryopumpe evakuiert, der Enddruck liegt bei 10^{-8} mbar. Der gesamte Innenraum wird von einem Mantel umgeben, der mit flüssigem Stickstoff auf einer Temperatur von 77 K gehalten wird. Somit kann keine Strahlungswärme von außen in die Apparatur gelangen. Durch die Verwendung eines mit flüssigem Helium betriebenen Kühlaggregats werden zwei weitere Kühlbleche auf 14 K gekühlt. Durch Beschichtung dieser Flächen mit Aktivkohle zur Adsorption von Wasserstoff können damit alle Gase außer Helium gepumpt werden.

Der Alkaliofen mußte sorgfältig abgeschirmt werden, weil hier bei Temperaturen bis 970 K eine starke Wärmestrahlung auftritt, die nicht auf die Kühlbleche des Kryosystems gelangen durfte.

Eine Überwachung des in der Kammer herrschenden Drucks erfolgte durch zwei Ionisationsvakuumterröhren, die im Bereich von 10^{-1} - 10^{-8} mbar arbeiteten.

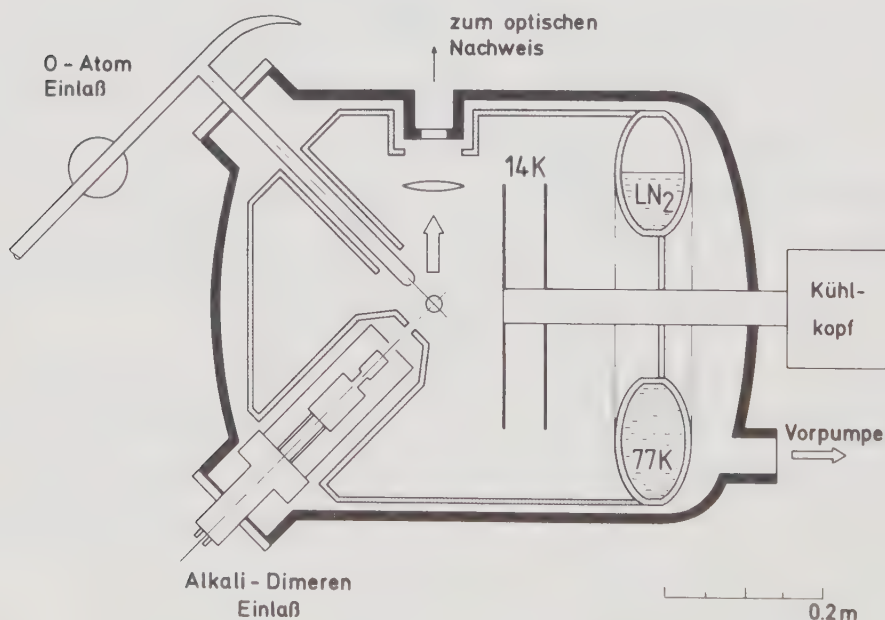


Abb. 2 Schema der Vakuumapparatur mit Molekularstrahlen und optischem Nachweissystem

4.2. Reaktandenstrahlquellen

4.2.1. Der Sauerstoff-Atomstrahl

Zu Beginn der Experimente wurde O_2 in einer Mikrowellengasentladung direkt zu atomarem Sauerstoff dissoziiert. Ein von O_2 durchströmtes Quarzglasrohr (Innendurchmesser 10 mm) wurde dazu durch einen Mikrowellenresonator geführt, der bei einer Frequenz von 2,45 GHz etwa 100 W Leistung abgab. Da die erzeugten O-Atome auf ihrem Weg zum Reaktionszentrum teilweise wieder rekombinieren, sollte dieser möglichst kurz sein. Bei einer solchen Anordnung würde aber das starke Leuchten der Mikrowellengasentladung in den Erfassungsbereich des optischen Nachweissystems gelangen und große Störeffekte produzieren. Um dies völlig auszuschalten, wurde ein relativ langer Weg für die O-Atome bis zum Reaktionszentrum (etwa 0,5 m) in Kauf genommen. Trotzdem konnte die Rekombinationsrate sehr gering gehalten werden, wenn das Quarzrohr vor Benutzung mit Flußsäure gereinigt und anschließend mit Teflon beschichtet worden war.

Der Nachteil der eben beschriebenen Produktionsmethode liegt darin, daß hierbei nicht nur Sauerstoffatome im elektronischen Grundzustand erzeugt werden und ins Reaktionszentrum gelangen, sondern auch angeregte Teilchen, besonders metastabile Moleküle im $^1\Delta$ -Zustand und Atome im 1S -Zustand /6,7/.

Um zu vermeiden, daß die angeregten Teilchen die Reaktion begünstigen, wurde noch eine zweite Methode, Sauerstoffatome zu erzeugen, angewandt. Man benutzt dabei die Titrationsreaktion /8/:



Der entscheidende Vorteil gegenüber der ersten Methode liegt darin, daß nur Sauerstoffatome im Grundzustand

ins Reaktionszentrum gelangen, dazu Stickstoffmoleküle (aber keine Atome!) in allen möglichen Zuständen. Die Anordnung ist der ersten sehr ähnlich: in einem Quarzrohr wird durch Dissoziation von N_2 atomarer Stickstoff erzeugt. Vor Eintreten des Strahls in die Vakuumapparatur wird nun in einem konzentrischen Rohr (Abb. 3) ein feiner Strahl von NO-Gas (Fa. Matheson, 99% Reinheit) zugeführt. Die beiden Komponenten reagieren in der oben beschriebenen Weise.

Ein weiterer Vorteil dieser Erzeugung liegt in der Möglichkeit der quantitativen Bestimmung des $O(^3P)$ -Flusses. Gibt man nämlich zu viel Stickstoff zu, so beobachtet man ein helles, gelbes Rekombinationsleuchten der überschüssigen N-Atome mit dem eben erzeugten Sauerstoff zu NO:



Hat man andererseits einen NO-Überschuß, so werden diese Moleküle ebenfalls mit dem Sauerstoff reagieren, was man an einem bläulichen Leuchten erkennt:



Nur wenn die Gase im richtigen Mengenverhältnis zusammengeführt werden, d.h. weder ein NO- noch ein N-Überschuß vorhanden ist, wird überhaupt kein Leuchten auftreten. Dieser Zustand ist leicht zu erreichen, indem man mit einem sehr empfindlichen Dosierventil den NO-Fluß auf den entsprechenden Wert einregelt. Dieser NO-Fluß, gemessen mit einem "Hastings Mass Flowmeter" (Fa. Teledyn Hastings Raydist), ist somit auch ein Maß für den Fluß von Sauerstoffatomen, da nun jedes NO-Molekül zu O reagiert. Die Methode ist unabhängig von der Effizienz der N-Erzeugung durch die Mikrowellengasentladung, die über längere Zeit hinweg nicht konstant ist (vermutlich durch Beschädigung der Teflonschicht im Inneren des Rohres).

Ein Nachteil dieser Methode sei noch vermerkt: die Dissoziation von Stickstoffmolekülen durch die Mikrowellengasentladung ist nicht sehr effizient, so daß gleichzeitig große Mengen von N_2 im Strahl auftreten - bei einem geringen Fluß von Stickstoffatomen (Verhältnis etwa 40:1). Um den Druck in der Vakuumkammer nicht zu stark ansteigen zu lassen und die Einzelstoßbedingung im Reaktionsvolumen weiter gewährleisten zu können, konnten nur Versuche mit Sauerstoffflüssen bis zu 1 SCCM (Standard Kubikzentimeter pro Minute = $3,5 \cdot 10^{19}$ Teilchen/Minute) durchgeführt werden. Der gesamte Gaseinlaß ist in Abb. 3 dargestellt (die zuvor erwähnte Möglichkeit der O-Erzeugung aus O_2 ist daraus ebenfalls erkennbar; der NO-Einlaß wird geschlossen und der N_2 -Strahl durch O_2 ersetzt).

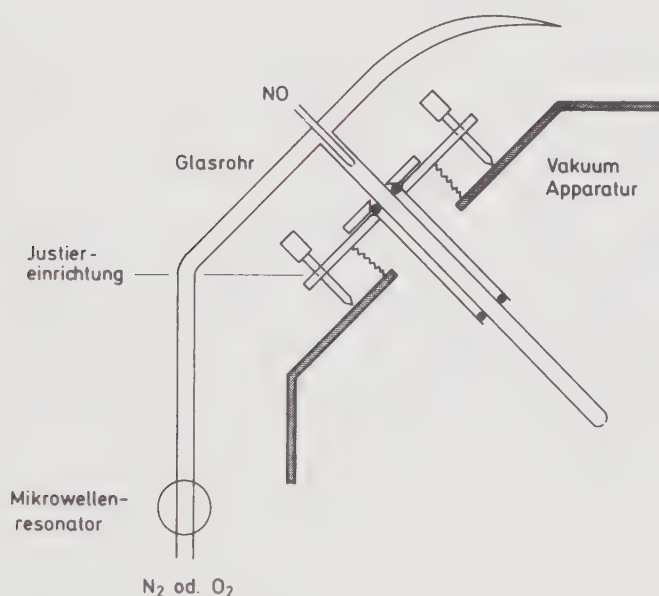


Abb. 3 Sauerstoff-Einlaß

Die Teilchen treten aus einem kreisrunden Loch ($\varnothing$ 2,7 mm) ins Vakuum aus und gelangen ohne weitere begrenzende Blenden zum Reaktionszentrum. Direkt vor dem Austrittsloch wurde ein Unterbrecherrad angebracht, das von einem Synchronmotor außerhalb der Vakuumapparatur mit Hilfe einer Magnetkupplung angetrieben wurde. Das Unterbrecherrad hatte drei Flügel und war aus Plexiglas, um nur den

Teilchenstrahl, nicht aber evtl. eindringendes Licht aus der Entladungszone des Mikrowellenresonators zu modulieren. Das hätte zur Simulierung eines Signals geführt, wenn mit der Methode des phasengekoppelten Nachweises - siehe Kap. 4.3. - gearbeitet wurde. Sämtliche Effekte, die nicht durch Stöße (elastisch, inelastisch oder reaktiv) zwischen den beiden Reaktanden hervorgerufen werden, können dadurch eliminiert werden.

4.2.2. Der Alkali-Dimerenstrahl

Die zweiatomigen Alkalimoleküle wurden mit einer Überschallstrahlquelle produziert und durch ein System von Blenden kollimiert. Aufgrund der ausführlichen Arbeiten von Gordon, Lee und Herschbach /9/ zur Erzeugung eines möglichst intensiven, monoenergetischen Alkalidimerenstrahls konnte hier auf eine bereits öfter erprobte Konstruktion /5,10,11/ zurückgegriffen werden. Dabei werden die Dimere in einer 3-Körper-Kollision nach dem Austritt aus einer sehr engen Düse während der Expansion ins Vakuum gebildet. Die Effizienz dieses Vorgangs ist so **groß**, daß bei geschickter Parameterwahl ein Anteil von etwa 30% Dimeren im Alkalistrahls erreicht werden kann (s. Kap. 6.1.2).

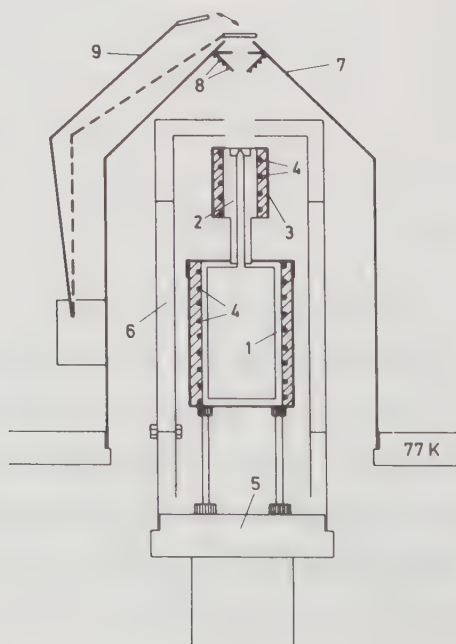


Abb. 4 Dimerenstrahl-Ofen
und Blendensystem

Der prinzipielle Aufbau geht aus Abb. 4 hervor. Auf einen Hohlzylinder (1) mit 60 cm^3 Füllraum für die Alkalien wird ein Düsenblock (2) geschraubt, dessen Düse ebenfalls wieder durch An- und Abschrauben leicht auswechselbar ist. Das verwendete Material ist rostfreier Stahl, die Dicht-
ringe zwischen den einzelnen Komponenten bestehen aus Tantal. Der verwendete Düsendurchmesser betrug $0,2\text{ mm}$. Über Kammer und Düsenblock wird je ein Mantel (3) geschoben, an dessen Innenseite Heizdrähte (4) in Keramik eingebettet und spiralenförmig um die Zylinder gewickelt sind. Damit wird die Wärmeabgabe in den Innenraum hinein stark begünstigt. Die Heizungen sind getrennt regelbar, die Temperaturen in Kammer und Düse werden durch zwei Thermo-
elemente (Fa. Philips, Typ C1 4 S 250) registriert. Sie sind so angebracht, daß sie tatsächlich die Temperaturen im Innern des Ofens anzeigen und nicht von den Heizspulen beeinträchtigt werden. Die gesamte Konstruktion ist mit vier Stäben auf einer wassergekühlten Kupferplatteform (5) befestigt, die verschiebbar mit dem Außenflansch der Vakuumapparatur verbunden ist. Damit läßt sich der austretende Molekularstrahl auf das Reaktionszentrum justieren. Da die auf 14 K gehaltenen Kühlbleche der Kryopumpe (s. Kap. 4.1) bei dieser Temperatur nur eine Kühlleistung von etwa 1 W besitzen, muß die vom Ofen ausgehende Strahlungswärme nahezu völlig von der Wasserkühlung bzw. dem auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gekühlten inneren Mantel aufgenommen werden. Das dazu entwickelte, umfangreiche Blendensystem führte die Strahlungswärme sehr gut ab und begrenzte gleichzeitig den Dimerenstrahl in der gewünschten Weise. Trotzdem war die Pumpwirkung in der näheren Umgebung des Ofens noch gut genug, um den Gasdruck nicht zu stark ansteigen zu lassen.

Die Konstruktion wird im folgenden beschrieben. Ein auf die Kupferplatteform geschobener Hohlmantel (6) umgab den gesamten Ofen und führte die Strahlungswärme durch Metall-

Metall-Kontakt ab. Da dieses erste abschirmende System mit zwei Blenden sehr nahe an der Austrittsöffnung sitzt, sind diese Blenden groß gehalten ($\varnothing$ 15 mm), um ein frühzeitiges Zukleben durch Kondensation der Alkaliatome zu verhindern. Das zweite, begrenzende Blendensystem (7) ist direkt mit dem 77 K -Mantel verbunden. Die innere von drei Blenden definiert die Strahldivergenz und gerät trotz der Entfernung von ca. 60mm zur Düse wegen der hohen Strahldichten in Gefahr, zuzukleben. Eine schwache Heizung (8) verhindert dies, ohne daß die Wärmebelastung wieder zu stark ansteigt oder Rückstreueneffekte die Strahlqualität beeinträchtigen. Schließlich konnte der Alkalistrahl mit einem Kläppchen (9) unterbrochen oder geöffnet werden.

Die maximale Ofentemperatur war etwa 1000 K, was einem Na-Dampfdruck von 140 mbar entspricht. Die Strahldivergenz lag bei 5° ; durch eine Änderung des Abstands zwischen der Austrittsdüse und der begrenzenden Blende konnte dieser Wert geringfügig verändert werden.

Die verwendeten Alkalireagenzien waren alle von großer Reinheit (99% bis 99,9%) und wiesen keinerlei Oberflächenoxidation auf, weil sie von den Herstellerfirmen (Fa. Ventron und Fa. Deutsche Metallgesellschaft) unter einer Edelgasatmosphäre in Glasampullen abgeschmolzen worden waren. Das Öffnen der Ampullen und Füllen des Ofens im Labor wurde unter Argon bewerkstelligt.

Da ein Strahl mit möglichst hohem Dimerenanteil erzeugt werden sollte, wurden die Parameter dementsprechend gewählt. Nach /9/ steigt dieser Anteil mit wachsendem Dampfdruck p_o in der Ofenkammer und fällt mit zunehmender Temperaturdifferenz ΔT zwischen Kammer und Düse (stets war $T_{\text{Düse}} > T_{\text{Ofen}}$). Die Ofentemperatur wurde für alle Alkalien so eingeregelt, daß ein Dampfdruck von 130 mbar herrschte. Dabei durfte eine minimale Differenz von 40 Grad für ΔT nicht unterschritten werden, um ein Verstopfen der Düse zu verhindern. Bei einem größeren

Düsendurchmesser als 0,2 mm wäre zwar der Dimerenanteil weiter angestiegen, aber das hätte zu einer sehr raschen Entleerung des Ofens und zu überhöhter Teilchendichte am Reaktionsort geführt. Die maximale Arbeitsdauer bei einer Ofenfüllung von 20 g und den erwähnten Dampfdrücken lag bei 5 Stunden.

4.3. Nachweissystem für die Reaktionsprodukte

Um die untersuchten reaktiven Prozesse möglichst detailliert beschreiben zu können, wurden bei der Reaktion mit Caesium neben den Chemolumineszenzmessungen noch Versuche mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) durchgeführt. Diese zusätzliche Meßmethode machte eine geringfügige Änderung des Nachweises erforderlich. Wie bereits erläutert, wird bei den Messungen mit Hilfe der LIF das gesamte empfangene Fluoreszenzlicht registriert, während bei Messungen der Chemolumineszenz das eingehende Signal spektral zerlegt wird. Der meßtechnische Unterschied zwischen den beiden Nachweismethoden besteht also nur in der wahlweisen Benutzung eines Monochromators.

Das im Reaktionszentrum - ob durch Chemolumineszenz oder laserinduzierte Fluoreszenz - erzeugte Licht wird mit einem Linsensystem auf die Kathode eines Photomultipliers (Typ C 3103⁴ A der Fa. RCA) abgebildet. Aus apparativen Gründen kann dabei eine Gesamtlänge des Strahlengangs von 60 cm nicht unterschritten werden. In dem Bemühen, einen möglichst großen objektseitigen Öffnungswinkel und optimale Streulichtabschirmung zu erzielen, wurde folgende, günstigste Anordnung erarbeitet:

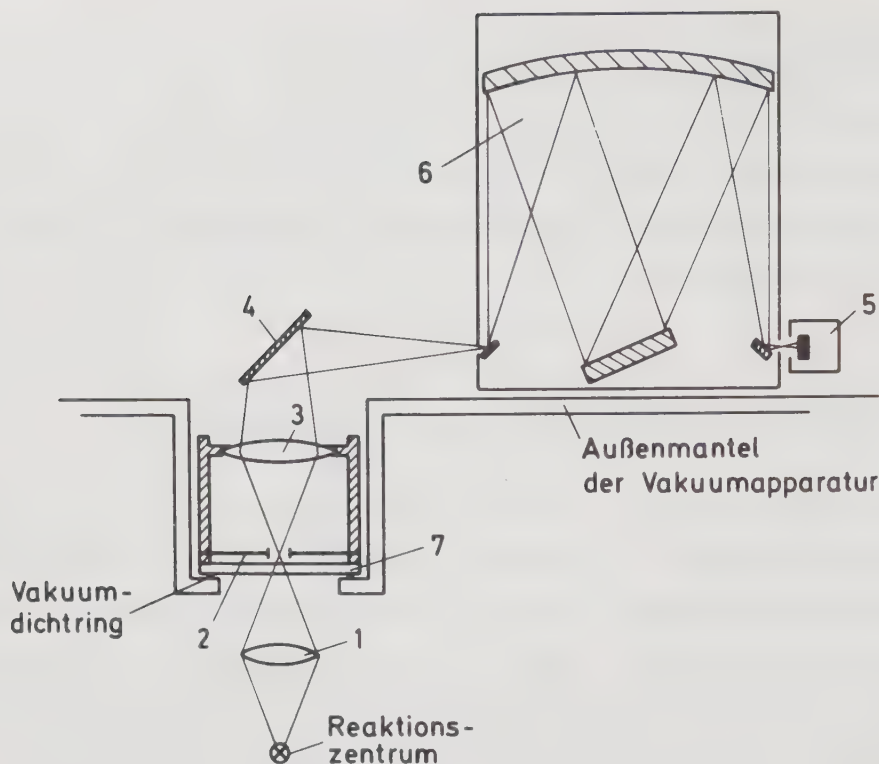


Abb. 5 Anordnung zum Nachweis von Chemolumineszenz bzw. laserinduzierter Fluoreszenz im Reaktionszentrum

Mit der ersten, im Vakuum befindlichen Linse (1) mit 40 mm Durchmesser wird eine Abbildung im Maßstab 1:1 erzeugt, so daß das Bild unmittelbar außerhalb der Vakuumapparatur entsteht. Genau in der Bildebene befindet sich eine variable Blende (2) zur Unterdrückung des Streulichts. Aus dem Linsendurchmesser und dem Abstand vom Reaktionszentrum läßt sich berechnen, daß ca. 1% der gesamten, in den Raumwinkel 4π gestrahlten Lichtintensität vom Nachweissystem erfaßt wird. Da das Signal-Rausch-Verhältnis dabei sehr gut war, wurden keine weiteren Versuche unternommen, einen größeren Anteil der gesamten Lichtintensität (etwa durch Zurückspiegeln von der gegenüberliegenden Seite) zum Nachweis heranzuziehen.

Mit einem zweiten Linsensystem (3) (Durchmesser der Linsen 60 mm) und einem Umlenkspiegel (4), der gleichzeitig als Justiervorrichtung dient, wurde das um einen Faktor drei

vergrößerte Bild entweder direkt auf den Photomultiplier (5) oder aber auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (6) abgebildet. Dabei ist die Strahldivergenz so berechnet, daß bei einer Brennweite des Monochromators von 250 mm (Fa. Jobin-Yvon, Modell M 25) das Gitter voll ausgeleuchtet wird.

Es wäre möglich gewesen, durch eine andere Linsenanordnung eine Abbildung mit geringerer Vergrößerung, dann allerdings größerer Strahldivergenz zu erzeugen. Damit wäre zwar weniger Signal am Eintrittsspalt verlorengegangen, aber dafür nicht alles Licht auf das Gitter gelangt, so daß die Empfindlichkeit nicht erhöht worden wäre. Für die Registrierung ohne Monochromator ist aber die tatsächlich verwendete Abbildung vorteilhafter, weil hier die empfangene Lichtintensität auf eine größere Fläche der Kathode des Photomultipliers verteilt wird.

Die Größe des Reaktionszentrums läßt sich aus dem Überlappungsbereich der beiden Reaktandenstrahlen abschätzen. Der Sauerstoffstrahl weist eine nur sehr geringe Vorkollimation auf, außerdem ist er nicht durch Blenden begrenzt. Dagegen läßt der viel genauer definierte Alkali-Reaktandenstrahl (s. Kap. 4.2.2.) auf eine reaktive Zone von etwa 10 mm Durchmesser schließen. Allerdings haben Messungen gezeigt, daß bei weitem die meiste Chemolumineszenzintensität (ca. 70%) aus einem Gebiet mit etwa dem halben Durchmesser stammt. Auf diese Größe wurde deshalb auch bei der Mehrzahl der Messungen die variable Blende am Ort des Zwischenbildes angepaßt. Bei Messungen mittels laserinduzierter Fluoreszenz definiert zusätzlich der Laserstrahl, dessen Halbwertsdurchmesser 5 mm betrug, die optisch verwertbare Fläche.

Alle Linsen sind aus Quarzglas, ebenso das Fenster der Vakuumapparatur (7), es kann deshalb Licht im Wellenlängenbereich ab 300 nm gemessen werden. Die Quantenausbeute des Photomultipliers ist im Bereich von 200 nm

bis 900 nm sehr gut, sie beträgt bis zu 10%. Der maximal zulässige Anodenstrom der Multipliierröhre beträgt 100 nA, wodurch bei einem Verstärkungsfaktor von 10^6 nicht mehr als 10^6 Photonen pro Sekunde registriert werden können. Um zu vermeiden, daß die Zählrate nicht mehr proportional zum Photonenstrom ist, wurde in allen Messungen eine Zählrate von $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ nie überschritten. Bei sehr starken Signalen mußten dazu Abschwächer in den Strahlengang gebracht werden.

Photomultiplier mit sehr hoher Empfindlichkeit wie der hier verwendete weisen bereits bei Zimmertemperatur eine erhebliche Dunkelzählrate auf (etwa 10^4 s^{-1}). Sie kann jedoch durch Kühlen der Röhre auf -40°C unter 20 s^{-1} gesenkt werden.

Die im Multiplier nach dem Einfall von Photonen erzeugten Pulse werden über einen Vorverstärker und Pulshöhendiskriminator auf den Eingang eines zweikanaligen Zählers gegeben (Fa. Ortec, Photonenzählsystem 5 C1, 5 C4, 5 C21).

Wie bereits auf Seite 12 erwähnt, wurde zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ein phasengekoppeltes Gate für den Zähler verwendet. Dabei wird ein vom Unterbrecher erzeugtes Referenzsignal, das genau dem Zustand 'Molekularstrahl offen' bzw. 'Molekularstrahl geblockt' entsprechen muß, verwendet, um die vom Multiplier ankommenden Pulse auf die Kanäle A und B des Zählers aufzuteilen. Somit wird in einem Kanal stets ein Wert für das Meßsignal plus Untergrund gezählt, im anderen dagegen nur das Untergrundsignal. Die Differenz der beiden Kanäle wird vom Zähler am Ende der Registrierperiode angezeigt bzw. als Analogsignal zur weiteren Verarbeitung angeboten (z.B. Anschließen eines XY-Schreibers). Die Anzahl der Meßzyklen hängt von der Frequenz des Unterbrechers und der vorgewählten Registrierzeit ab. Bei einer typischen Registrierzeit von 2 s und einer Unterbrecherfrequenz von 200 Hz werden 100 aufeinanderfol-

gende Meßzyklen aufsummiert. Das gemessene Signal ist nun wegen des Tastverhältnisses von 1:1 nur halb so groß wie im nichtgepulsten Betrieb, dafür aber wird der Einfluß des Untergrundes stark vermindert. Mit längeren Meßzeiten kann natürlich - wenn nötig - noch eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erzielt werden.

Der Photonenzähler kann eine Pulsfolgefrequenz bis zu 20 MHz verarbeiten, die Beschränkung der Zählrate ergibt sich daher durch die Forderung nach einer guten Linearität (vgl. vorhergehende Seite).

4.4. Empfindlichkeit

Das kleinste Signal, das noch nachgewiesen werden kann, ergibt sich bei einem Signal-Rauschverhältnis von etwa 1:1. Das Rauschen wird durch verschiedene Störquellen bestimmt. Als solche kommen in Betracht das Entladungsleuchten der Mikrowellengasentladung, das Licht des Alkaliofens ($T=970\text{ K}$ bei Na!) bei einer mangelnden Abschirmung des abbildenden Systems sowie, bei Messungen mittels laserinduzierter Fluoreszenz, das Streulicht des Lasers. Bei den Chemolumineszenzmessungen konnten alle Störquellen völlig ausgeschaltet werden. Die Signale hatten einen Untergrund von 2-4 Pulsen/s bei einer spektralen Auflösung des Monochromators von 1,5 nm.

Bei den Messungen mit laserinduzierter Fluoreszenz war durch das Herausnehmen des Monochromators die empfangene Intensität etwa 50-mal größer. Das Störsignal bestand hier aus dem bereits erwähnten Laserstreulicht und außerdem hauptsächlich aus dem bei diesen Messungen störenden Chemolumineszenzleuchten. Es war ohne den Monochromator so stark, daß Zählraten von 10^6 s^{-1} erreicht wurden (Sättigung des Multipliers).

Um überhaupt Experimente mittels laserinduzierter Fluoreszenz durchführen zu können, wurden deshalb Interferenzfilter (Fa. Balzers und Fa. Schott) verwendet. Diese Filter hatten typisch 30% Transmission im Durchlaßmaximum, eine Halbwertsbreite von 10 nm und ein Unterdrückungsverhältnis von 10^4 .

Das Laserstreulicht wurde mit den Filtern nicht reduziert, da ihre Durchlaßwellenlänge identisch mit der Laseremission war, aber aufgrund der Abbildung konnte der Anteil auf weniger als 10^2 s^{-1} reduziert werden. Das Chemolumineszenzleuchten hatte trotz der Interferenzfilter noch einen Anteil von ca. $2 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$. Wird nun mit einem phasengekoppelten Nachweis gearbeitet, so ist damit noch ein Signal von $S > \sqrt{3 \cdot 10^2} \text{ s}^{-1} = 17 \text{ s}^{-1}$ nachweisbar.

Da die Nachweiswahrscheinlichkeit von der Wellenlänge abhängt und diese Abhängigkeit für die Auswertung bekannt sein muß, wurde zu Beginn der Messungen eine Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit vorgenommen. Bei offener Versuchsanordnung wurde dazu an die Stelle des Reaktionszentrums eine Wolfram-Bandlampe gebracht (Fa. Osram, Typ K Wi 17/G), deren Temperatur über den Speisestrom exakt bekannt war. Mit Hilfe von Korrekturtabellen für nichtideale schwarze Strahler [12,20] konnte die spektrale Intensitätsverteilung sehr genau berechnet werden. Die Registrierung des Lichts erfolgte wie im Experiment, abgesehen von der Verwendung einiger spektral neutraler Graufilter, um die Multipliekathode vor der sehr intensiven Strahlung zu schützen. Die vom Nachweissystem registrierten Zählraten wurden anschließend mit der bei der zugehörigen Wellenlänge tatsächlich ausgesandten Leistung verglichen. Daraus ergab sich die im folgenden abgebildete Funktion der spektralen Empfindlichkeit, mit der alle Chemolumineszenzmessungen korrigiert werden mußten.

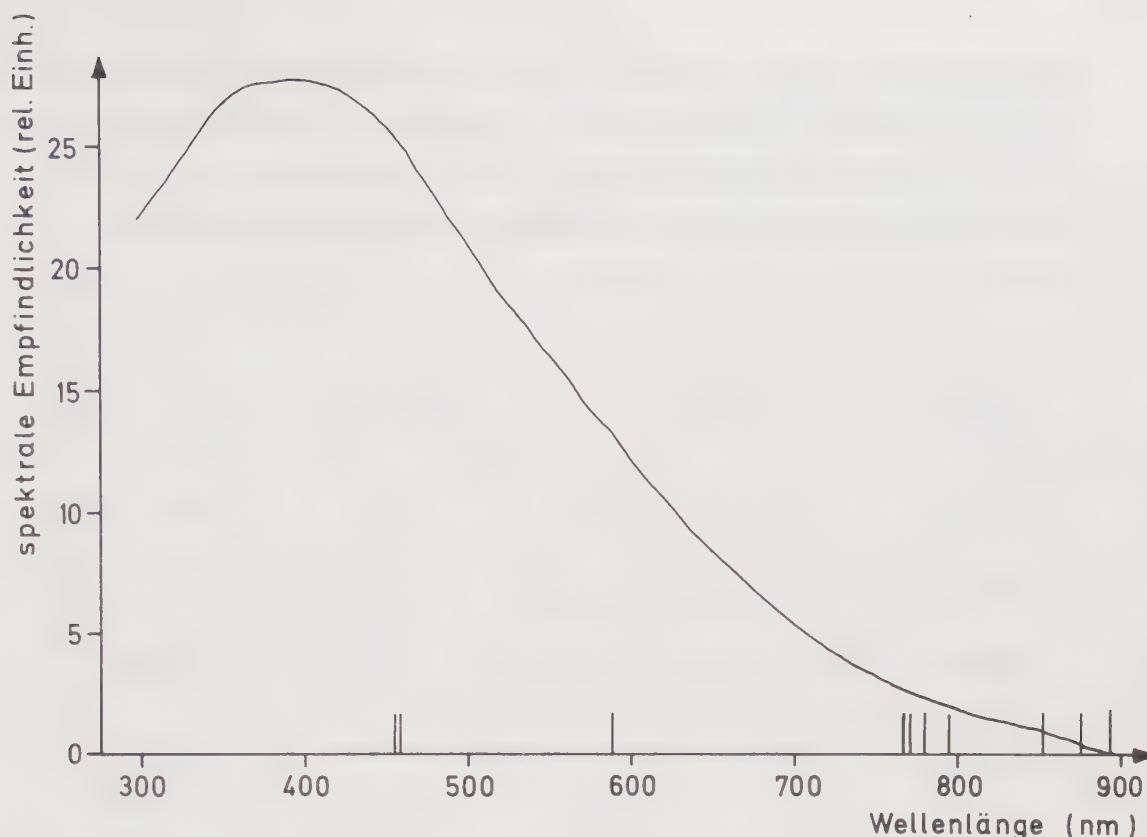


Abb. 6 Relative spektrale Empfindlichkeit des Nachweissystems (die Linien, bei denen die Chemolumineszenz gemessen wurde, sind auf der Wellenlängenchse als senkrechte Striche eingezeichnet).

Es fällt auf, daß die Variation in spektraler Empfindlichkeit beträchtlich ist, zumal im Experiment Linien von 455,6 nm bis 894,6 nm registriert wurden. Das rührt hauptsächlich daher, daß das im Monochromator verwendete Gitter für einen Wellenlängenbereich von 400 nm - 600 nm hergestellt ist. Daneben fällt, wie Eichungen ohne Monochromator, aber mit Interferenzfiltern zeigten, die Empfindlichkeit des Photomultipliers für Wellenlängen größer als 750 nm ebenfalls stark ab.

In Tabelle I werden die Korrekturfaktoren k für die verschiedenen Wellenlängen zusammengestellt, bei denen im Laufe der Experimente Chemolumineszenz registriert wurde.

Durch diese Zahl muß die gemessene Intensität dividiert werden, um die tatsächlich emittierte Intensität zu erhalten. Bei der Wellenlänge, wo das stärkste Chemolumineszenzsignal auftrat, wurde k willkürlich gleich 1 gesetzt.

$\lambda(\text{nm})$	Übergang	Element	Korrekturf. k
455,6	$7 \ ^2P_{3/2} - 6 \ ^2S_{1/2}$	Cs	25,5
459,4	$7 \ ^2P_{1/2} - 6 \ ^2S_{1/2}$	Cs	24,9
589,0	$3 \ ^2P_{3/2} - 3 \ ^2S_{1/2}$	Na	12,9
589,6	$3 \ ^2P_{1/2} - 3 \ ^2S_{1/2}$	Na	12,9
766,7	$4 \ ^2P_{3/2} - 4 \ ^2S_{1/2}$	K	2,63
770,1	$4 \ ^2P_{1/2} - 4 \ ^2S_{1/2}$	K	2,54
780,2	$5 \ ^2P_{3/2} - 5 \ ^2S_{1/2}$	Rb	2,29
794,9	$5 \ ^2P_{1/2} - 5 \ ^2S_{1/2}$	Rb	1,96
852,3	$6 \ ^2P_{3/2} - 6 \ ^2S_{1/2}$	Cs	1
875,6	$6 \ ^2D_{3/2} - 6 \ ^2P_{1/2}$	Cs	0,352
894,6	$6 \ ^2P_{1/2} - 6 \ ^2S_{1/2}$	Cs	0,0355

Tab. I Korrekturfaktoren für die Chemolumineszenzintensitäten aufgrund der stark unterschiedlichen Nachweisempfindlichkeit der Apparatur bei verschiedenen Wellenlängen

An einem Beispiel soll die Abschätzung der absoluten Nachweisempfindlichkeit der Apparatur aufgezeigt werden. Führt man ein Experiment mittels laserduzierter Fluores-

zenz bei der Wellenlänge der Na-D-Linien durch (589,0 nm bzw. 589,6 nm), so bekommt man ein Signal-Rausch-Verhältnis von 1:1, wenn im beobachteten Volumen wenigstens $2 \cdot 10^5$ Teilchen/s im selben Energiezustand sind. Die Zahl errechnet sich aus dem Quantenwirkungsgrad des Photomultipliers bei dieser Wellenlänge (10%), dem Prozentsatz des von der gesamten, induzierten Fluoreszenz registrierten Lichts (1%), der minimalen Zählrate (20 s^{-1}) und der Annahme, daß höchstens 10% der Reaktionsprodukte von dem Laser angeregt werden dürfen, um optisches Pumpen zu vermeiden. Nimmt man für das entstehende Reaktionsprodukt eine (für dieses Beispiel realistische) Geschwindigkeit von 10^3 m/s an, so beträgt die Verweildauer im Anregungsbereich des Lasers im Mittel nur $4 \mu\text{s}$. Bei Normierung des beobachteten Volumens auf 1 cm^3 ergibt sich daraus, daß noch eine Teilchendichte von 8 cm^{-3} nachweisbar ist.

Eine ähnliche Rechnung liefert für die Chemolumineszenzmessungen bei derselben Wellenlänge eine Nachweisempfindlichkeit von 20 Teilchen pro cm^3 .

Noch größere Empfindlichkeiten können nur erzielt werden, wenn man den Anteil des Untergrunds weiter erniedrigt. Längere Zählzeiten als 1-2 s sind nicht ratsam, weil sich dann Langzeitschwankungen in der Atomstrahldichte, in der Intensität und in der Frequenz des Lasers bemerkbar machen.

5. Experimente

5.1. Chemolumineszenz

Der schematische Aufbau des Experiments ist aus Abb. 7 ersichtlich. Er konnte, wie bereits erwähnt, für die Chemolumineszenz- und die LIF-Messungen weitgehend unverändert bleiben.

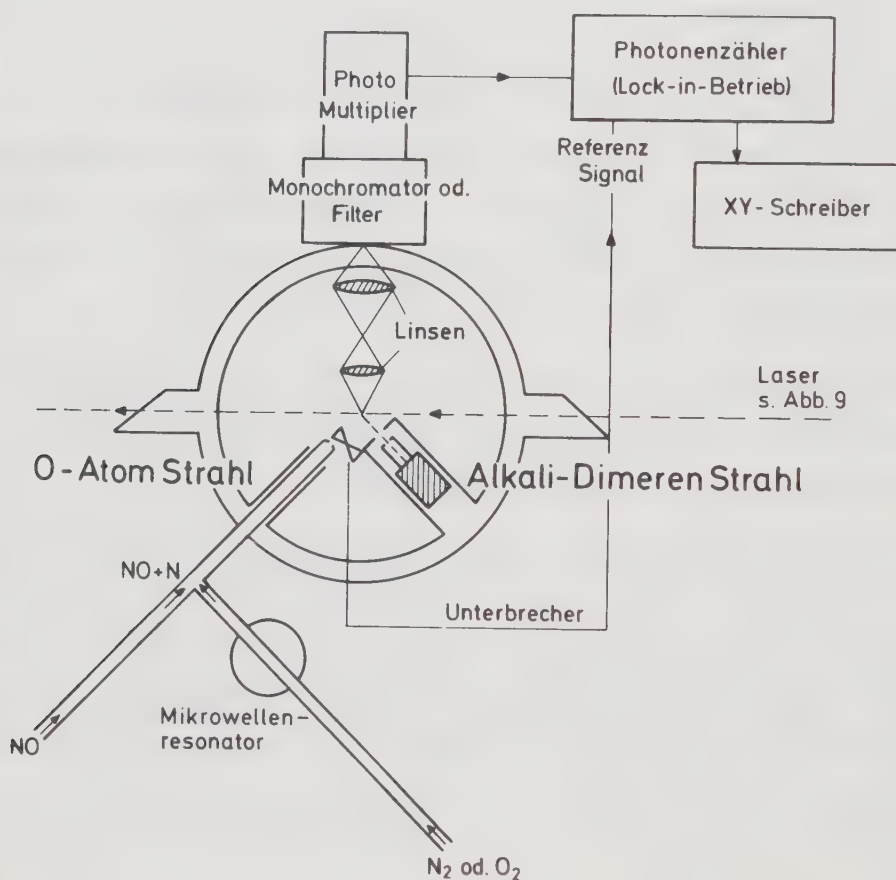
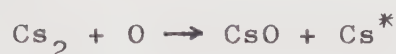
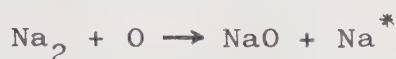


Abb. 7 Schematischer Aufbau der Apparatur zum Nachweis von Reaktionsprodukten, wahlweise durch Chemolumineszenz oder laserinduzierte Fluoreszenz

Das Untergrundsignal war bei allen Chemolumineszenzmessungen so gering, daß auf den phasengekoppelten Nachweis verzichtet werden konnte. Es wurden Spektren desselben

Reaktionstyps mit vier verschiedenen Alkali-Reaktanden aufgenommen:



Die Versuche wurden so durchgeführt, daß stets bei gleichen Sauerstoffflüssen und Alkalidampfdrucken gearbeitet wurde (s. Tab. III). Die Zeitkonstante des Photonenzählers betrug 1 s, alle Spektren sind mit derselben Geschwindigkeit und derselben spektralen Auflösung aufgenommen. Bei einem Wellenlängenvorschub von 0,3 nm/s durch den Monochromator wurden 30 min benötigt, um ein Spektrum von 300 nm - 900 nm aufzunehmen. Über diesen Zeitraum konnte die Teilchendichte in den Reaktandenstrahlen konstant gehalten werden.

Molekulare Chemolumineszenz konnte im beobachteten Spektralbereich nicht gefunden werden. Bei allen vier Reaktionen bestand das erhaltene Spektrum ausschließlich aus Resonanzlinien der auslaufenden Alkaliatome. In den Fällen von Na, K, Rb treten nur die fundamentalen D-Linien auf, bei Caesium zusätzlich noch drei andere, die als Übergänge zwischen weiteren atomaren Energieniveaus identifiziert werden konnten. Damit ergaben sich sehr einfache Spektren, die im folgenden dargestellt sind:

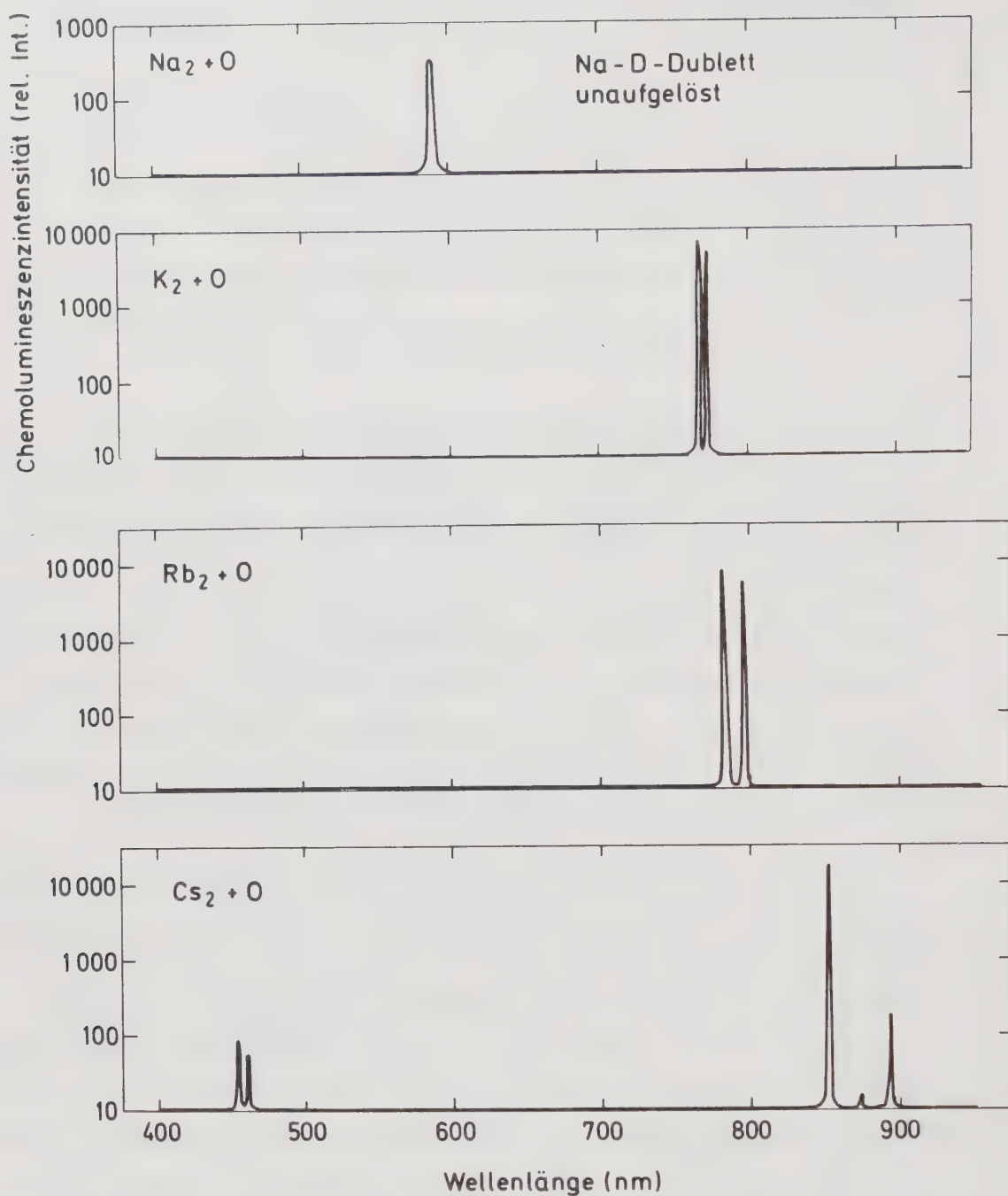


Abb. 8 Chemolumineszenzspektren der vier untersuchten Reaktionen im Bereich von 400 nm - 950 nm. Die Spektren sind noch nicht mit der spektralen Empfindlichkeit des Nachweissystems korrigiert (s. Tab. I).

Die Versuche wurden mit beiden in Kap. 4.2.1. beschriebenen Sauerstoffquellen durchgeführt, es zeigten sich keine qualitativen Unterschiede.

Die Abhängigkeit der Reaktion von den Reaktanden wurde durch Teilchendichtevariation der Ausgangsstoffe geprüft.

Bei Verwendung der beschriebenen Titrationsreaktion (s. S. 10) zur Erzeugung von Sauerstoffatomen entspricht die am Meßgerät ablesbare Zugabe von NO-Molekülen direkt dem erzeugten Fluß von Sauerstoffatomen. Eine Änderung konnte deshalb ganz leicht durch Dosieren des NO-Flusses erreicht werden. Die Abhängigkeit der Chemolumineszenz von dieser Variation wurde registriert.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktion von der Dimerenkonzentration wurden zwei Versuche durchgeführt. Einmal wurde das Atom-Dimerenverhältnis bei konstanter Gesamtteilchendichte (= Ofentemperatur) verändert, was durch unterschiedliche Temperaturdifferenzen zwischen Ofen und Düse hervorgerufen werden konnte (s. Kap. 4.2.2). Die durch laserinduzierte Fluoreszenz nachgewiesene, unterschiedliche Dimerenkonzentration wurde direkt gegen die jeweilige Chemolumineszenzintensität aufgetragen. In einem anderen Experiment wurde die Ofentemperatur selbst variiert, jedoch die Differenz zur Düse konstant gehalten. Die daraus resultierende Änderung der ausgestrahlten Lichtintensität ergibt einen weiteren Hinweis, daß nicht die Monomere, sondern die Dimere im Alkalistrahle die chemolumineszente Reaktion hervorrufen (s. Kap. 6.2.).

Zusätzlich wurde unter ansonsten völlig gleichen Bedingungen der Sauerstoffstrahl durch Chlorgasmoleküle ersetzt. Man erhält damit eine chemolumineszente Reaktion, die der hier untersuchten sehr ähnlich ist, und für die bereits absolute Wirkungsquerschnitte bekannt sind /5/. Durch Vergleich der Intensitäten kann somit auf den Wirkungsquerschnitt der Alkalidimeren-Sauerstoff-Reaktion geschlossen werden.

Schließlich wurde noch versucht, eine Veränderung in den Chemolumineszenzspektren zu erreichen, indem den Reaktanden Energie zugeführt wurde. Dazu wurde Laserlicht eingestrahlt, das von den Alkalidimeren absorbiert werden konnte, so daß sie in einem angeregten Zustand in die chemische Reaktion eingingen. Da für die Besetzung des ersten Resonanzzustands in Na und des zweiten in Cs fast die gesamte Exothermizität der jeweiligen Reaktion verwendet werden muß, hatte man in diesen beiden Fällen gehofft, dadurch verstärkte Chemolumineszenz aus diesen Niveaus zu erhalten. Das war jedoch nicht der Fall. Wahrscheinlich liegt dies daran, daß sich nur ein sehr geringer Prozentsatz aller Dimere in einem Zustand (v'' , J'') befindet, aus dem er durch Laseranregung in einen höherenergetischen gepumpt werden könnte.

5.2. Messungen mittels laserinduzierter Fluoreszenz am System $\text{Cs}_2 + \text{O}$

5.2.1. Begründung der Meßmethode

Das aus der untersuchten chemischen Reaktion austretende Produktmolekül MO (Alkalimonoxid) kann nicht mit Hilfe von laserinduzierter Fluoreszenz untersucht werden. Es besitzt keine Energieniveaus, die mit abstimmbaren Farbstofflasern besetzt werden können. Der einzige bekannte, elektronisch angeregte Zustand liegt bei den vier untersuchten Alkalimonoxiden etwa 2000 cm^{-1} über dem Grundzustand /5,13/. Das entspricht einer Wellenlänge von $5 \mu\text{m}$, wodurch dieser elektronische Übergang bereits im Bereich von Übergängen zwischen Vibrationsniveaus liegt. Eine eventuell in diesem Bereich auftretende Chemolumineszenz hätte aus zuvor genannten Gründen (s. Kap. 2 und Kap. 4.4.) ebenfalls nicht festgestellt werden können.

Aus dieser Kenntnis heraus stellt sich die Frage, welche zusätzlichen, nicht aus den Chemolumineszenzmessungen erhältlichen Ergebnisse noch aus einem Experiment mit laserinduzierter Fluoreszenz gewonnen werden können.

Die Auswertung der Chemolumineszenzspektren zeigte, daß bei der Reaktion von Cs_2 mit Sauerstoff mit hoher Wahrscheinlichkeit atomare Energieniveaus im auslaufenden Caesiumatom besetzt werden, deren Zerfall keine Chemolumineszenz im Spektralbereich von 300 nm - 900 nm hervorruft. Die Besetzung dieser Zustände konnte in einem Experiment mit laserinduzierter Fluoreszenz nachgewiesen werden. Atome aus einem solchen, nicht durch Chemolumineszenzmessungen zugänglichen Niveau wurden mit einem Ein-Moden-Farbstofflaser in einen höheren Zustand angeregt, die darauf folgende Fluoreszenz wurde registriert. Zur Kalibrierung der daraus erhaltenen Zählraten an die mittels Chemolumineszenz gewonnenen wurde dasselbe Experiment an einem chemolumineszenten Zustand wiederholt.

Weiterhin wurden Messungen mit laserinduzierter Fluoreszenz durchgeführt, um den Anteil der Caesiumatome zu bestimmen, die im elektronischen Grundzustand aus der Reaktion auslaufen. Diese Messungen waren jedoch äußerst schwierig, weil die Unterscheidung zwischen Atomen, die direkt aus dem Ofen kommen, und den wenigen, die durch die Reaktion erzeugt werden, große Probleme aufwirft.

Es konnten dabei Effekte der Stoßverbreiterung an Atomen beobachtet werden, wenn das schmalbandige Laserlicht eine Resonanzlinie abtastete, während der Sauerstoffteilchenstrahl den Alkalistrahl kreuzte. Vor allem diese Erscheinungen führten dazu, daß die Frage, mit welcher Teilchendichte Atome im Grundzustand aus der Reaktion hervorgehen, offen blieb. Eine ausführliche Beschreibung und Deutung dieser Effekte wird in der Auswertung vorgenommen.

5.2.2. Messung der Besetzung des 5d-Zustands

Um die Größenordnung des zu erwartenden Signals sowie die Frequenzbreite der untersuchten Resonanzen in etwa abschätzen zu können, wurde ein Vorexperiment durchgeführt. In diesem wurde die Besetzung eines angeregten Zustands nicht durch die chemische Reaktion bewerkstelligt, sondern durch Verwendung eines Farbstofflasers. Von diesem Niveau aus wurde mit Hilfe eines zweiten Lasers das Experiment durch laserinduzierte Fluoreszenz durchgeführt.

Da dieses Hilfsexperiment mit Caesium größere apparative Schwierigkeiten bereitet hätte (mögliche Wellenlängen zur Anregung der ersten Stufe nur 852,3 nm bzw. 894,6 nm), wurde Rubidium verwendet. Die hierbei benötigte Wellenlänge beträgt 794,9 nm. Die Wellenlänge des zweiten Laserstrahls wurde so gewählt, daß sie in einem für Farbstofflaser günstigen Wellenlängenbereich liegt und in einem oberen Zustand endet, der eine hohe Zerfallsrate in den Ausgangszustand hat. Der unter diesen Gesichtspunkten ausgewählte Übergang hat eine Wellenlänge von 620,7 nm.

Die Besetzung des ersten angeregten Zustands erfolgte mit einem Farbstofflaser, der von einem Krypton-Ionenlaser gepumpt wurde (Fa. Spectra Physics, Mod. 171 und 375). Der benutzte Farbstoff war Oxazin 750 Perchlorat, die Leistung betrug bei der Wellenlänge von 794,9 nm etwa 320 mW. Für die zweite Stufe wurde ein System der Fa. Coherent verwendet, dessen Farbstofflaser (Mod. CR 599-21) mit Rhodamin B betrieben und mit einem Argon-Ionenlaser (Mod. CR 18) gepumpt wurde. Die Ausgangsleistung bei 620,7 nm betrug etwa 300 mW. Beide Laserstrahlen wurden mit Hilfe eines Strahlteilerwürfels kollinear in das Reaktionszentrum eingestrahlt. Der Nachweis der laserinduzierten Fluoreszenz aus beiden angeregten Niveaus konnte aufgrund der unterschiedlichen Wellenlängen wahlweise mit verschiedenen Interferenzfiltern geführt werden.

Senkrecht zum Strahl, der für die Messung verwendet wurde, läuft aus dem Strahlteilerwürfel noch ein zweiter Strahl, der Licht aus beiden Farbstofflasern enthält. Dieser wurde auf einen Monochromator geführt (Fa. Jobin-Yvon, Mod. 60 HRP), der bei einem Öffnungsschlitz von $5\text{ }\mu\text{m}$ ein Auflösungsvermögen von $0,02\text{ nm}$ aufwies. Die Feineinstellung der exakten Anregungswellenlängen erfolgte anschließend über ein Optimieren des vom Photomultiplier angezeigten Fluoreszenzsignals. Damit ergibt sich der in Abb. 9 dargestellte Versuchsaufbau:

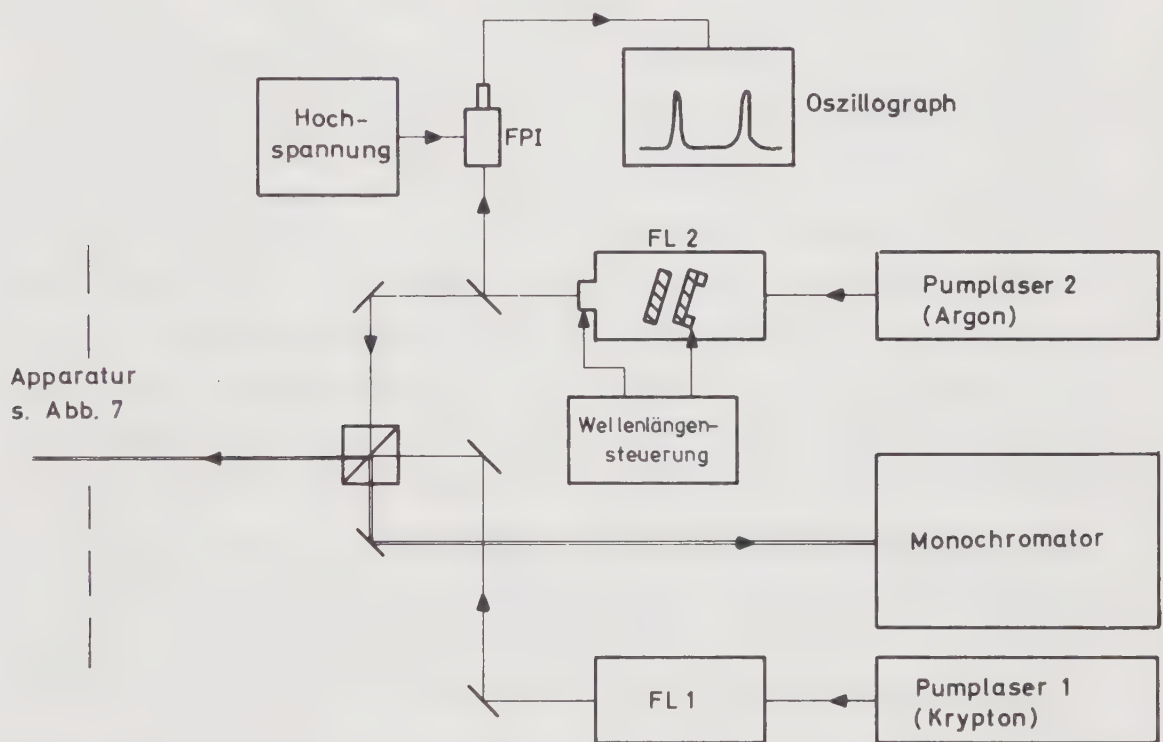


Abb. 9 Aufbau zur Beobachtung von laserinduzierter Fluoreszenz mit einer Zwei-Stufen-Anregung (der Farbstofflaser FL 1 wird für die Besetzung des Niveaus und der Farbstofflaser FL 2 für die Anregung des Zustands benutzt).

Um nun den angeregten Zustand in Rb, der durch die Reaktion $\text{Rb}_2 + \text{O} \rightarrow \text{RbO} + \text{Rb}^*$ besetzt wird, nicht durch Chemolumineszenz, sondern durch laserinduzierte Fluoreszenz nachzuweisen, wird folgendermaßen vorgegangen: bei geblocktem Sauerstoffstrahl werden in dem aus Atomen und Dimeren zusammengesetzten Rb-Strahl die Atome angeregt. Die laserinduzierte Fluoreszenz bei 794,9 nm (Übergang $5\ ^2\text{S}_{1/2} \leftarrow 5\ ^2\text{P}_{1/2}$) wird nachgewiesen. Anschließend wird der zweite Laser auf die Frequenz des Übergangs $5\ ^2\text{P}_{1/2} \rightarrow 6\ ^2\text{D}_{3/2}$ bei 620,7 nm abgestimmt. Das Fluoreszenzlicht ausgehend vom $^2\text{D}_{3/2}$ -Zustand wird mit einem Interferenzfilter beobachtet, damit das LIF-Signal der Resonanzlinie unterdrückt wird. Wird nun der Laserstrahl, der zur Besetzung des $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustands diente, abgeblockt, so ist kein Signal mehr nachweisbar. Während der zweite Laser weiterhin den Alkalistrahl durchsetzt, wird nun der Sauerstoffstrahl zum Reaktionszentrum gelassen. Sofort steigt die Zählrate am Photonen-zähler wieder an, was jedoch nicht von der Chemolumineszenz rühren kann, da das Interferenzfilter im Strahlengang ist. Es tritt also jetzt wieder laserinduzierte Fluoreszenz auf, wodurch die Besetzung des $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustands durch die Reaktion nachgewiesen ist.

Ein Experiment dieser Art (laserinduzierte Fluoreszenz, ausgehend von einem chemolumineszenten Zustand) diente zur Kalibrierung der LIF-Messungen an die aus den Chemolumineszenzmessungen gewonnenen Daten.

Mit Ausnahme der Abstimmelemente, die aus einem System doppelbrechender Filter bestehen, wurden in beiden Lasern keine frequenzselektiven Elemente verwendet. Dadurch können innerhalb einer Frequenzbreite von etwa 30 GHz viele Resonatormoden gleichzeitig anschwingen. Da die Linienbreite des nachgewiesenen Übergangs im Atomstrahl nur etwa 120 MHz betrug (s. Kap. 6.4.2.), war das mit dieser Experimentieranordnung erhaltene Signal äußerst instabil.

Die Frequenzbreite des Übergangs war nämlich geringer als der Frequenzabstand der einzelnen Resonatormoden, so daß deren dauernde, willkürliche Veränderung der Frequenz bewirkte, daß der Übergang zeitweise völlig resonant gepumpt wurde und zeitweise überhaupt nicht.

Um bei der geringen Linienbreite des atomaren Übergangs ein LIF-Experiment mit verlässlichen Ergebnissen durchführen zu können, wurde der Farbstofflaser für das eigentliche Experiment an Cs auf Ein-Moden-Betrieb umgestellt.

Mit Hilfe eines in den Resonator eingebrachten Luftspaltetalons wird eine einzige Mode ausselektiert, alle anderen werden unterdrückt. Eine Temperaturstabilisierung für das Etalon soll dafür sorgen, daß keine temperaturabhängige Frequenzdrift auftritt. Die gewünschte kontinuierliche Variation der Wellenlänge dieser sehr schmalbandigen Linie geschieht durch eine Änderung des optischen Wegs innerhalb des Resonators. Die dafür erforderlichen, winzigen Längenänderungen erfolgen durch eine Hochspannungsansteuerung von Piezokeramiken, auf denen sowohl der Endspiegel als auch eine der beiden Platten des erwähnten Luftspaltetalons aufgebracht sind. Durch eine passende Synchronisation dieser beiden Ansteuerungen kann man kontinuierliche Frequenzgänge bis zu 15 GHz ohne einen Modensprung erreichen.

Das Auffinden der atomaren Übergänge in Cs wird dadurch erleichtert, daß die Wellenlänge des Farbstofflasers mit dem zuvor beschriebenen Monochromator bis auf etwa 0,02 nm bestimmt werden kann (s.S. 31). Diese Größe entspricht bei einer - im Experiment benutzten - Wellenlänge von etwa 600 nm dem maximalen Durchstimmbereich des Ein-Moden-Farbstofflasers; dieser kann also nun so lange kontinuierlich durchgestimmt werden, bis der Übergang gefunden ist. Dieser Vorgang wird mit einem durchstimm-

baren Fabry-Perot-Interferometer (Fa. Spectra Physics, Mod. 470-2) überwacht, die Darstellung des Frequenzgangs erfolgt auf einem Oszilloskop (s. Abb. 9)

Das durchgeführte Experiment wies die Besetzung der Zustände $5\ ^2D_{3/2}$ und $5\ ^2D_{5/2}$ nach, die durch die Reaktion $\text{Cs}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CsO} + \text{Cs}^*$ entsteht. Die Wahl der speziellen Anregungswellenlängen wurde von denselben Überlegungen geleitet wie bei der Durchführung des Vorversuchs. Hinzu kommt, daß noch die bereits erwähnte Kalibrierungsmessung an einem chemolumineszenten Zustand durchgeführt werden mußte. Die dafür verwendete Wellenlänge sollte möglichst nahe bei den beiden anderen liegen, damit die Registrierung der laserinduzierten Fluoreszenz mit demselben, für die Messung unumgänglichen Interferenzfilter durchgeführt werden konnte. Damit wird auch keine Korrektur über die spektrale Nachweisempfindlichkeit der Apparatur nötig. Ein solches System konnte gefunden werden im Wellenlängenbereich zwischen 658,7 nm und 663,1 nm (Verwendung von Rhodamin 101 im Farbstofflaser).

Die Signale der laserinduzierten Fluoreszenz konnten nicht, wie im Vorversuch, mit einem auf fester Frequenz stehenden Laser registriert werden, weil die Linienbreite der atomaren Resonanz größer war als die des anregenden Laserlichts. So mußte die gesamte Form der Resonanzkurve durch Verändern der Frequenz des Lasers abgetastet werden. Dies geschieht mit dem beschriebenen Verfahren zum Durchstimmen eines Lasers. Man erhält somit ein Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Das Integral dieser Funktion ist ein Maß für die Besetzung des Zustandes, von dem der laserinduzierte Prozeß gestartet wurde. Meß- und Kalibrierungsübergänge wurden stets abwechselnd registriert, um eventuell langsam sich ändernde Reaktandenstrahldichten wegmitteln zu können.

Die eingestrahlte Laserleistung war sehr gering (typisch 0,2 mW bis 2 mW), die Linienbreite betrug 10 MHz. Um vielleicht trotzdem bereits auftretende Sättigungseffekte nachweisen zu können, wurde die Zählrate eines Signals in Abhängigkeit von der eingestrahlten Laserleistung registriert. Es ergab sich ein streng linearer Verlauf.

5.2.3. Experimente zur Bestimmung der Teilchendichte im Grundzustand

Bei der Messung der Besetzung des Grundzustands durch die chemische Reaktion muß eine Unterscheidung zwischen den Atomen getroffen werden, die direkt aus dem Alkaliofen kommen und denen, die in der Reaktion mit dem Sauerstoff aus den Dimeren gebildet werden. Sofort bietet sich hier die Methode des phasengekoppelten Nachweises an, der bereits in Kap. 5.2.2. zur Registrierung der laserinduzierten Fluoreszenz benutzt wurde.

Ein Farbstofflaser (Fa. Spectra Physics, Mod. 375), der mit den UV-Linien des Argon-Ionenlasers gepumpt wurde, lieferte bei 459,44 nm im Ein-Moden-Betrieb eine Ausgangsleistung von etwa 10 mW, der verwendete Farbstoff war Stilben 3. Der Grund, warum für all diese LIF-Experimente nur Laser im Ein-Moden-Betrieb in Frage kommen, wurde im vorigen Abschnitt ausführlich erläutert, ebenso die Kontrolle und Handhabung des Lasers selbst. Bei der oben genannten Wellenlänge wird der Übergang $6\ ^2S_{1/2} \rightarrow 7\ ^2P_{1/2}$ gepumpt, der vier deutlich aufgelöste Hyperfeinstrukturkomponenten besitzt, von denen wiederum je zwei eng benachbart liegen ($\Delta\nu \approx 400\text{ MHz}$) /14/. Eines der beiden Liniendoublets wird zur Analyse der Grundzustandsbesetzung verwendet. Bei allen Messungen geschieht die Registrierung der laserinduzierten Fluoreszenz hinter einem schmalbandigen Interferenzfilter (Fa. Schott, Typ S 10) zur Unterdrückung der Chemolumineszenz.

Es wurden zwei verschiedene Meßmethoden angewandt:

1. Der Laser wird in einem vorgewählten Frequenzintervall von etwa 1 GHz N-mal (typisch $N=100$) relativ schnell (ca. 1 s/Frequenzdurchlauf) über die beiden Hyperfeinstrukturkomponenten gefahren. Der Photonen­zähler summiert die registrierten Fluoreszenzintensitäten laufend auf, so daß am Ende der N Laserdurchläufe in seinem Speicher das N-fache Integral aus Frequenzbreite mal Intensität erscheint. Eine eventuelle Veränderung der Linienform (etwa durch die Druckverbreiterung) kann damit nicht registriert werden, solange die atomare Resonanzlinie innerhalb des Durchstimmbereichs des Lasers bleibt. Um das zu gewährleisten, wurde dieser in einigen Messungen bis zu 2 GHz breit gewählt.

Die Methode erlaubt einen sehr empfindlichen Nachweis, ob sich in dem vorgewählten Frequenzintervall die Gesamtzahl der resonanten Atome ändert, sobald der Cs-Strahl mit dem Sauerstoffstrahl gekreuzt wird.

Die aus dem Alkaliofen austretenden Cs-Atome werden von dem Laser angeregt, das induzierte Fluoreszenzlicht erzeugt eine bestimmte Zählrate B. Wird nun durch den zweiten Gaseinlaß Sauerstoff zugelassen, so stört diese Gaswolke die Ausbreitung des Alkalistrahls und es gelangen weniger Atome in den Wechselwirkungs­bereich mit dem Laser. Die dann registrierte Zählrate A ist stets kleiner als B. Die Differenz der beiden Größen kann mit Hilfe des phasengekoppelten Nachweises in einer Messung ermittelt werden. Dazu wird der Sauerstoffstrahl mit etwa 100 Hz moduliert und der Photonen­zähler mit dem zugehörigen Referenzsignal angesteuert (s. Kap. 4.3.). Die Differenz der in den Kanälen A und B aufsummierten Zählraten gibt dann direkt die Änderung des integralen Fluoreszenzlichtsignals

zwischen dem durch den Sauerstoff gestörten und dem ungestörten Atomstrahl an. Wird zusätzlich die Mikrowellenentladung gezündet, so gelangen neben den Sauerstoffmolekülen auch Sauerstoffatome in die Apparatur und die Reaktion mit den Cs-Dimeren kann stattfinden. In dieser Reaktion werden weitere Cs-Atome erzeugt. Führt man nun die Messung in der beschriebenen Weise durch, so kann man den hier erhaltenen Zahlenwert (A-B) sofort mit dem vorhergehenden vergleichen, in dem die Messung ohne Mikrowellengasentladung durchgeführt worden war. Das aus der Chemolumineszenz der Reaktion rührende Untergrundsignal bei der Messung mit Mikrowellengasentladung wurde abgezogen.

Um zu gewährleisten, daß genau N Frequenzdurchläufe vom Laser ausgeführt und vom Zähler registriert werden, wurde folgende Steuerung aufgebaut:

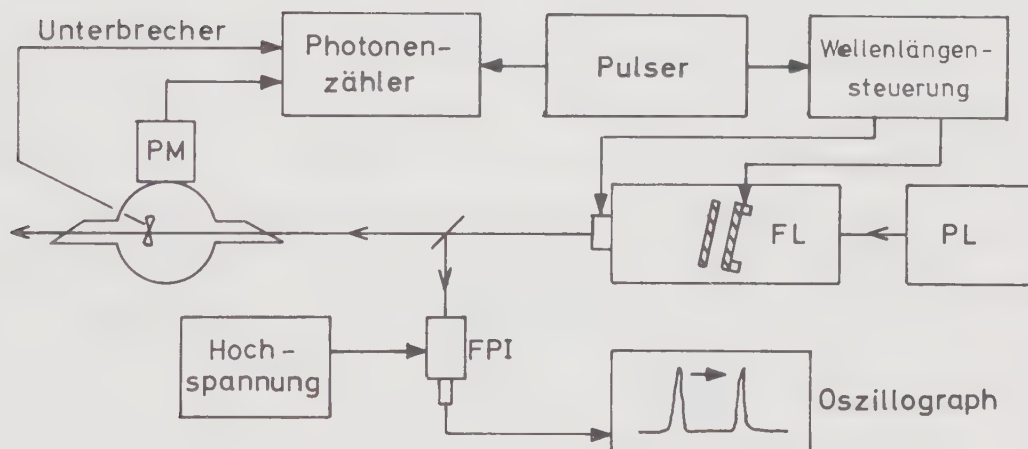


Abb. 10 Blockschaltbild zur Registrierung eines integralen Fluoreszenzlichtsignals durch synchrone Steuerung von Laser und Photonenzähler

Durch das Signal eines Pulsgenerators (Fa. Hewlett-Packard, Mod. 8012 B) wird die automatische Frequenzvariation des Lasers gestartet und beliebig oft wiederholt. Zuvor wird die Geschwindigkeit so gewählt, daß die Zeit für die komplette Frequenzvariation etwas kürzer ist als die für zwei aufeinanderfolgende Pulse, so daß unmittelbar nach dem (Frequenz-) Rücksprung des Lasers eine neue Frequenzvariation gestartet wird. Der Photonen-zähler, der ebenfalls mit dem ersten Puls gestartet wurde, zählt kontinuierlich und stoppt erst mit dem N-ten Puls die Summation in den Kanälen A und B. Die Einzelmeßzeit pro Kanal wird von der Frequenz der Modulation des Sauerstoffstrahls bestimmt.

2. Im Gegensatz zur eben beschriebenen Methode erfolgt im zweiten Experiment zur Bestimmung der Teilchendichte im Grundzustand die Frequenzvariation des Lasers sehr langsam. Der Durchstimmbereich wird auf 1,5 GHz vorgewählt, er wird in etwa 2 min einmal abgefahren. In die Kanäle A und B des Photonen-zählers wird je 1 s eingezählt und anschließend die Differenz der beiden Zählraten als Funktion der momentanen Laserfrequenz mit einem XY-Schreiber registriert. Genau wie bei der ersten Meßmethode werden dabei auch hier in Kanal B nur dann Zählraten eingezählt, wenn der Sauerstoffstrahl geblockt ist und in Kanal A dann, wenn dieser den Cs-Strahl kreuzt. Damit stellt die Zahlengröße (A-B) die in einem bestimmten Frequenzintervall auftretende Änderung der Zahl der resonanten Cs-Atome dar, die durch die Streuung des zuvor ungestörten Cs-Strahls an dem Sauerstoffstrahl auftritt.

Aus der Geschwindigkeit, mit der die Laserfrequenz verändert wird und der Meßzeit des Photonen-zählers für beide Kanäle errechnet sich dieses Frequenzintervall zu etwa 40 MHz. Länger als zwei Minuten dauernde Messungen - zur Erweiterung des gesamten, abgefahrenen Frequenz-

bereichs oder zur feineren Abtastung durch kleinere Frequenzintervalle - erwiesen sich als sehr schwierig, da der Laser über größere Zeiträume nicht im Ein-Moden-Betrieb gehalten werden konnte.

Zusätzliche, später durchgeführte Messungen mit einem stabileren, noch schmalbandigeren (1 MHz) Ein-Moden-Farbstofflaser (Fa. Coherent, Mod. 599-21) konnten das Frequenzintervall pro Meßpunkt auf 5 MHz - 8 MHz senken. Diese etwas genaueren Messungen bestätigten die zuvor erhaltenen Ergebnisse.

Die mit dieser Meßmethode erhaltenen Spektren konnten nun wieder wie im zuvor beschriebenen Experiment miteinander verglichen werden, wenn einmal mit eingeschalteter und einmal mit ausgeschalteter Mikrowellengasentladung gemessen wurde.

In einem weiteren Experiment wurde statt des Sauerstoffstrahls die Mikrowellengasentladung moduliert, wodurch direkt der Unterschied zwischen Messungen mit O_2 und $O_2 + O$ registriert werden konnte. Die maximal mögliche Modulationsfrequenz lag bei 50 Hz. Anhand der gemessenen Chemolumineszenz ergab sich ein Modulationsgrad von 70%.

Bei allen Experimenten zur Bestimmung der Cs-Atome, die durch die Reaktion im Grundzustand entstehen, erweist sich das Signal-Rausch-Verhältnis als sehr ungünstig.

6. Auswertung

6.1. Strahldichten, Drucke, Intensitäten

Bevor die Wechselwirkung zwischen den Teilchen der beiden Molekularstrahlen untersucht werden kann, müssen die Parameter dieser Reaktandenstrahlen möglichst genau bekannt sein. Aus den Temperaturen und der geometrischen Anordnung der jeweiligen Teilchenquellen lassen sich die mittlere Strahlgeschwindigkeit, die Teilchendichte und das Verhältnis von Atomen zu Molekülen (bei der Alkaliquelle) ermitteln. Damit kann man den Zustand der Reaktanden vor der Reaktion recht genau beschreiben.

6.1.1. Sauerstoffstrahlquelle

6.1.1.1. Dissoziation und Rekombination

Die bereits in Kap. 4.2.1. beschriebene Quelle für den Sauerstoffstrahl arbeitete mit Flüssen von 0,1 bis 1 SCCM (Standardkubikzentimeter pro Minute) für atomaren Sauerstoff. Die Konzentrationsverhältnisse von

$$(1) \quad [O_2] : [O] \approx 30 : 1$$

$$(2) \quad [N_2] : [NO] \approx [N_2] : [O] \approx 40 : 1$$

für die unterschiedlichen Herstellungsmethoden von O waren kaum beeinflussbar. Das Verhältnis von (1) konnte erst rückwirkend durch einen Vergleich der Chemolumineszenzintensitäten über (2) abgeschätzt werden.

Die Frage, inwieweit die in der Mikrowellengasentladung erzeugten Sauerstoffatome auf ihrem Weg bis zum Reaktionszentrum rekombinieren, läßt sich durch einige Überlegungen klären.

Da die Rekombinationsrate vom Quadrat der Atomkonzentration abhängt, dürfte die Zahl der zum Reaktionszentrum gelangenden Atome für große Gasflüsse nicht mehr proportional ansteigen. Genau das ist aber der Fall, wie man aus den Messungen der Chemolumineszenzintensitäten in Abhängigkeit vom Gasfluß erkennt.

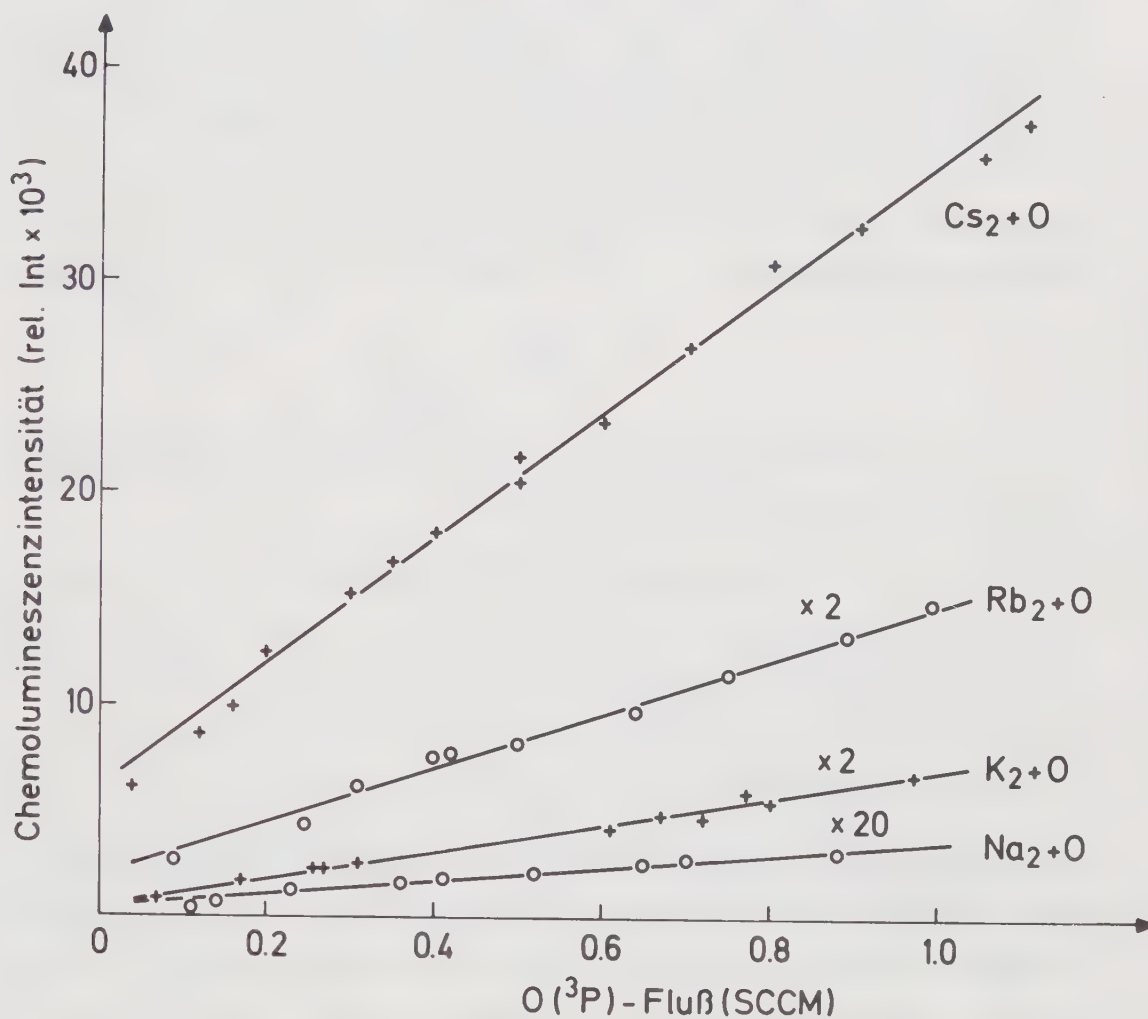


Abb. 11 Chemolumineszenzintensität der Reaktionen $M_2 + O \rightarrow MO + M^*$ in Abhängigkeit von der Sauerstoffstrahldichte (man beachte die unterschiedliche Skalierung bei den verschiedenen Alkalien)

Exakt denselben Verlauf erhält man auch, wenn man die Sauerstoffatome nicht in der Titrationsreaktion erzeugt, sondern direkt aus molekularem Sauerstoff.

Der Schluß, daß die in der Gasentladung erzeugten O-Atome kaum zu O_2 rekombinieren, wird auch durch eine Arbeit von Miller und Patch /15/ gestützt. Hier wird eine Quelle für atomaren Sauerstoff bei hoher Strahlintensität beschrieben und deren Eigenschaften untersucht. Die Sauerstoffproduktion geschieht dabei in einer Mikrowellengasentladung in einer Atmosphäre von 95% He und 5% O_2 . Eine massenspektrometrische Untersuchung zeigt, daß die Dissoziationsrate

$$k = \frac{[O]}{[O_2]}$$

bis zu Gesamtdrucken von 70 mbar konstant bleibt und erst dann eine Verminderung eintritt.

In der hier vorliegenden Arbeit ist der Weg, auf dem die Sauerstoffatome rekombinieren können, etwa 10 mal so lang wie in der eben zitierten Arbeit, außerdem wird kein He als Puffergas verwendet (allerdings befinden sich die Atome in einer Atmosphäre aus 97% O_2 oder N_2). Selbst wenn man annimmt, daß die Rekombination in dem hier beschriebenen Experiment aus den genannten Gründen schon bei wesentlich niedrigeren Drucken als 70 mbar einsetzt, kann man davon ausgehen, daß sie vernachlässigt werden kann. Es wurden nämlich so geringe Gasflüsse verwendet, daß der Gesamtdruck im Sauerstoffstrahlrohr stets kleiner als 0,025 mbar war. Aus diesem Grund wurde auch die zu Beginn der Experimente vorgenommene Beimengung von Argon als Puffergas eingestellt.

6.1.1.2. Berechnung der Teilchen- und Flußdichten

Sämtliche hier abgeleiteten Größen beziehen sich auf einen Gasfluß von 1SCCM NO, der in der Titrationsreaktion zu atomarem Sauerstoff reagiert. Der Gesamtfluß bzw. -druck des $N_2 - O$ -Gemisches liegt einen Faktor 40 höher (s.S. 40). Es wird angenommen, daß alle Teilchen die mittlere Geschwindigkeit der Stickstoff- oder der Sauerstoffmoleküle besitzen, je nach verwendeter Quelle. Im folgenden wird stets Bezug genommen auf die Verhältnisse, die sich bei der Titrationsreaktion einstellen.

Mittlere thermische Geschwindigkeit der Moleküle N_2 bei $T = 298 \text{ K}$:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 475 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Teilchenfluß ϕ_0 , entsprechend 1 SCCM:

$$\phi_0 = \frac{L}{22400 \text{ cm}^3 \cdot 60 \text{ s}} = 4,48 \cdot 10^{17} \frac{\text{Teilchen}}{\text{s}}$$

Dabei ist: k Boltzmann-Konstante
 m Masse des Moleküls N_2
 L Avogadro'sche Zahl

Für die folgenden zu berechnenden Größen müssen die Dimensionen des Strahlrohrs, der Abstand der Rohröffnung vom Reaktionszentrum und der Durchmesser des letzteren bekannt sein.

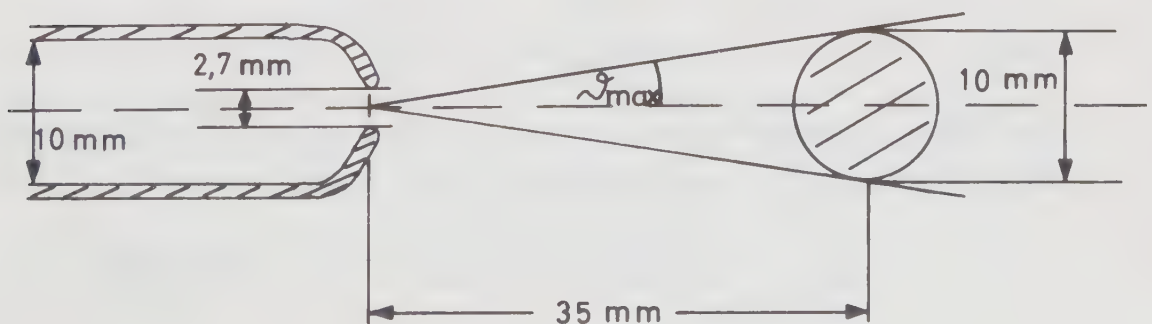


Abb. 12 Geometrische Dimensionen des Sauerstoffstrahls

Intensität, Teilchendichte und Druck im Quarzrohr:

$$\begin{array}{lll}
 \text{Intensität} & I_o = \frac{\phi_o}{A_1} & = 5,71 \cdot 10^{17} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \\
 \text{Teilchendichte} & n_o = \frac{\phi_o}{A_1 \cdot v} & = 1,20 \cdot 10^{13} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^3} \\
 \text{Druck} & p_o = nkT & = 4,95 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \\
 \text{Gesamtdruck im Rohr (40 SCCM N}_2\text{)} & & = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}
 \end{array}$$

In den angegebenen Ausdrücken ist A_1 die Querschnittsfläche des Quarzrohres.

Ausgehend von den eben abgeleiteten Größen in der Quelle werden nun Strahlintensität und -teilchendichte am Reaktionszentrum abgeschätzt. Aufgrund des großen Durchmessers der Austrittsöffnung (s. Abb. 12) und des niedrigen Drucks kann die Sauerstoffstrahlquelle als eine rein effusive Quelle betrachtet werden. Die durch die vorgegebene Flußrichtung im Rohr entstehende, geringe Vorkollimierung der austretenden Teilchen wird bei der Berechnung vernachlässigt. Die Richtungsabhängigkeit des Teilchenflusses, die dem Cosinusetz gehorcht, ist ebenfalls vernachlässigbar, wie eine einfache Überlegung zeigt:

Ein Strahlkegel, der in 35 mm Abstand von der Austrittsöffnung einen Durchmesser von 10 mm aufweisen soll (=Größe des Reaktionszentrums, s. Kap. 4.3.), hat einen Öffnungswinkel von $\vartheta_{\max} = 8^\circ$. Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 \phi(\vartheta_{\max}) &= \phi_o \cdot \cos \vartheta_{\max} \\
 \phi(\vartheta_{\max}) &= 0,99 \cdot \phi_o \approx \phi_o
 \end{aligned}$$

Der Fluß einer rein effusiven Quelle durch eine Querschnittsfläche $A_2 = \pi r^2$ im Abstand d vom Austrittsloch ist /16/:

$$\phi_{\text{Reakt}} = \frac{A_2}{4\pi \cdot d^2} \cdot \phi_o = 2,28 \cdot 10^{15} \frac{\text{Teilchen}}{\text{s}}$$

mit $d = 35 \text{ mm}$ und $2r = 10 \text{ mm}$.

Daraus endlich ergeben sich die Strahlparameter am Reaktionsort:

$$\begin{aligned} \text{Intensität} \quad I_{\text{Reakt}} &= \frac{\phi_{\text{Reakt}}}{A_2} = 2,9 \cdot 10^{15} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \\ \text{Teilchendichte} \quad n_{\text{Reakt}} &= \frac{\phi_{\text{Reakt}}}{A_2 \cdot v} = 6,1 \cdot 10^{10} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^3} \end{aligned}$$

Diese Werte für I_{Reakt} und n_{Reakt} sind minimale Intensitäten bzw. Dichten, die für einen rein effusiven Strahl errechnet wurden. Die tatsächlichen Werte werden durch die geringe Vorkollimation etwas höher liegen.

6.1.2. Alkalidimerenstrahlquelle

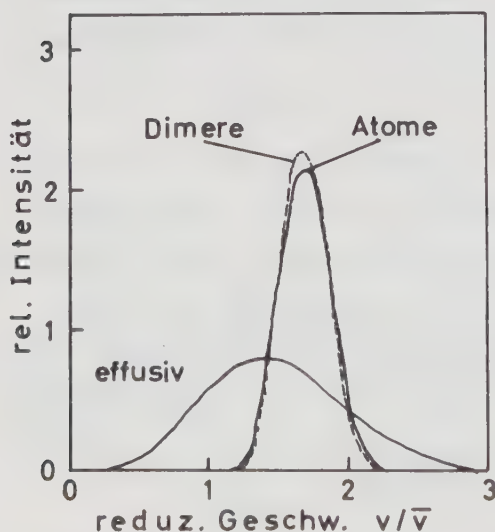
Die Quelle für die Alkalidimere besteht aus einem Ofen und einer davon abgesetzten Düse mit sehr kleiner Austrittsöffnung (s. Kap. 4.2.2.). Der Alkalidampfdruck im Innern der Quelle beträgt 130 mbar, der ins Vakuum expandierende Teilchenstrahl ist stark vorwärtsgerichtet.

Bereits 1951 wurde von Kantrowitz und Grey /17/ eine solche Quelle, die viel höhere Strahlintensitäten als eine effusive aufweist, vorgeschlagen. Heute sind solche Anordnungen vor allem in reaktionskinetischen Experimenten weit verbreitet und werden für viele Atome und Moleküle verwendet.

Ein in dieser Weise erzeugter Strahl besitzt eine deutlich schmälere Geschwindigkeitsverteilung, zusätzlich liegt das Maximum der Strahlintensität bei einer höheren mittleren Geschwindigkeit als bei effusiven Quellen. Diese Tatsache wird erklärt durch ein "Ausfrieren" von Freiheitsgraden der Bewegung senkrecht zur Strahlachse und damit einer automatischen Vorkollimation in Strahlrichtung /18/.

Diese allgemeinen Beobachtungen lassen sich auch auf einen Alkali-Ofen übertragen, wobei hier noch die Bildung der Dimere aus den Atomen untersucht werden muß. Der Prozentsatz der Dimere im Ofen bei Drucken um 130 mbar ist recht gering ($\approx 5\%$), aber bei der Expansion des Strahls ins Vakuum sinkt die Temperatur und das chemische Gleichgewicht verschiebt sich zu höherer Dimerenkonzentration. Dieser Effekt wird im weiteren dadurch abgebrochen, daß molekülbildende Stöße zwischen den Atomen immer seltener werden, und das Atom-Dimeren-Verhältnis wird eingefroren.

Die Strahlintensität von Teilchen einer Alkali-Überschallstrahlquelle in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit ist aus einer aus /9/ entnommenen Graphik ersichtlich. Es handelt sich um einen Rb-Strahl, der bei den unten aufgeführten Parametern zu 27% aus Dimeren besteht. Die Intensitätsverteilung ist deutlich schmaler als bei einer effusiven Quelle derselben Temperatur; das Maximum der Verteilung liegt für die Dimere und Monomere bei fast derselben Geschwindigkeit, die viel größer ist als bei effusiven Quellen. Diese Tatsache ist ein Ergebnis der zuvor erwähnten Vorkollimation des Überschallstrahls durch Ausfrieren von Freiheitsgraden der Bewegung senkrecht zur Strahlrichtung.



Parameter: $p_0 = 422$ mbar
 $T_0 = 987$ K
 $\Delta T = 99$ K
 $d = 0,15$ mm

Abb. 13 Intensität von Monomeren und Dimeren in einem Rb-Überschallstrahl (zum Vergleich die Abhängigkeit in einer effusiven Quelle, aus /9/)

Durch einen Vergleich zwischen den Betriebsparametern in dem gewählten Beispiel und in der vorliegenden Arbeit läßt sich abschätzen, daß mit der verwendeten Alkaliquelle ein Dimerenanteil von etwa 25% am Reaktionsort erreicht wurde.

Da in diesem Experiment kein räumlich eng begrenzter Molekularstrahl benötigt wurde, konnte man auf die Verwendung eines sonst üblichen Skimmers verzichten und statt dessen in größerem Abstand ein System von Kreisblenden anbringen (s. Kap. 4.2.2.).

Die Intensität auf der Strahlachse eines Überschallstrahls berechnet sich gemäß:

$$I_x = 0,769 \cdot A_D \cdot \bar{v} \cdot n_o \cdot x^{-2} \quad (\text{aus /18/})$$

Dabei ist:

A_D		Fläche der Düsenöffnung
$\bar{v}$		mittl. Teilchengeschw. im Ofen
n_o		Teilchendichte im Ofen
x		Abstand Düse - Reaktionsort

Die Teilchendichte n_o ist für alle untersuchten Alkalien gleich, weil stets bei einem Druck von 130 mbar gearbeitet wurde:

$$n_o = \frac{L \cdot 130}{22400 \text{ cm}^3 \cdot 1013} = 3,45 \cdot 10^{18} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^3}$$

Der Abstand zwischen der Düse und dem Reaktionsort betrug 8 cm. Daraus und aus den mittleren thermischen Geschwindigkeiten bei Temperaturen, die dem genannten Dampfdruck entsprechen, lassen sich die Intensitäten bestimmen. Die Teilchendichte n am Reaktionsort ist für alle Alkali-Dimerenstrahlen gleich, sie beträgt:

$$n = 1,05 \cdot 10^{13} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^3}$$

In Tabelle II sind einige charakteristische Größen der Alkali-
quelle zusammengefaßt.

Element	Masse (amu)	T (K)	$\bar{v}$ (m/s)	$I_{8\text{cm}}$ ($\frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$)
Na	23	974	947	$9,9 \cdot 10^{17}$
K	39	859	683	$7,1 \cdot 10^{17}$
Rb	85,5	787	441	$4,6 \cdot 10^{17}$
Cs	133	782	353	$3,7 \cdot 10^{17}$

Tab. II Parameter der Alkalistrahlen bei einem Druck von
130 mbar im Ofen und einer Teilchendichte von
 $1,05 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ am Reaktionsort

Zur Berechnung der Werte in der letzten Spalte wurde die
mittlere Geschwindigkeit der Atome eingesetzt, die auch
für die Dimere repräsentativ ist (s. Abb. 13 und Erklä-
rung dazu, S. 46). Die Bildung der Dimere während der
Ausdehnung des Strahls ins Vakuum vermindert die Zahl der
freien Teilchen. Bei einem Dimerenanteil von 25% wurde
deshalb die errechnete Teilchendichte um einen Faktor 0,8
korrigiert. Diese Korrektur ist in den obigen Zahlenwerten
bereits berücksichtigt.

Die so erhaltenen Werte kann man mit einer experimentellen
Bestimmung der Intensität eines Alkalistrahls vergleichen.
Dabei wurden positive Rb-Ionen nachgewiesen, die durch den
Aufprall von Strahlteilchen auf einen heißen Wolframdraht
durch Oberflächenionisation und anschließendes Abdampfen
entstehen (Langmuir-Taylor-Effekt, /19/).

Die Messung lieferte folgendes Ergebnis: bei Verwendung
eines in 32 cm Abstand vor der Düsenöffnung auf der Strahl-
achse sitzenden, 2 mm langen und 0,1 mm dicken Wolfram-

drahtes wurde ein Strom von 60 nA registriert. Dieser ist direkt der Zahl der auftreffenden Alkalipartikel proportional. Die Temperatur im Alkaliofen betrug 813 K, was einem Dampfdruck von 193 mbar /20/ bzw. einer Teilchendichte von $4,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ entspricht. Diese Messung war die einzige, die bei einem höheren Druck als 130 mbar durchgeführt wurde, damit ein möglichst großer Ionisationsstrom gemessen werden konnte.

Der Ionisationskoeffizient von Rb als auch von Rb_2 beim Aufprall auf einen heißen Wolframdraht ist nahezu eins. Das läßt sich aus der Differenz zwischen der Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Wolfram und dem Ionisationspotential der Atome bzw. Dimere (aus /21/) berechnen. Damit beträgt die Zahl der auf die Einheitsfläche pro Sekunde auftreffenden Teilchen:

$$I_{32\text{cm}} = \frac{i}{e \cdot A_w} = 1,8 \cdot 10^{14} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

Dabei ist: i gemessener Ionisationsstrom

e Elementarladung

A_w Auftrefffläche auf dem Wolframdraht

Rechnet man diese Flußdichte um auf die am Reaktionsort herrschende, so erhält man (Verhältnissbildung der Abstandsquadrate):

$$I_{8\text{cm}} = I_{32\text{cm}} \cdot \frac{32^2}{8^2} = 2,9 \cdot 10^{15} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

Vergleich dieses Werts mit dem theoretisch gewonnenen bei $T = 813 \text{ K}$:

$$I_{8\text{cm}} = 6,9 \cdot 10^{17} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

Die Tatsache, daß die gemessene Intensität viel geringer ist als die errechnete, wurde bereits von einigen Autoren, die mit Überschallstrahlen arbeiten, beobachtet /9,22/. Durch die rasche Abkühlung des schnell expandierenden Strahls kommt es in geringem Maß zur Kondensation im Molekularstrahl. Die dadurch auftretende Clusterbildung vermindert die Strahldichte ebenso wie die Streuung der Teilchen an Restgasatomen innerhalb der Vakuumkammer (man beachte, daß der Langmuir-Taylor-Detektor viermal so weit von der Düsenöffnung entfernt war wie der Reaktionsort, jedoch keine Strahlschwächung durch Streuung berücksichtigt wurde).

Die stärkste Abschwächung erfährt der Überschallstrahl durch Streuung an Teilchen aus der eigenen Quelle /23/. In unmittelbarer Umgebung der Düsenöffnung herrscht noch eine sehr hohe Teilchendichte, dazu muß in dem hier beschriebenen Experiment die den Strahl begrenzende Blende geheizt werden, damit sie nicht zuklebt (s. Kap. 4.2.2.). Deshalb werden nicht alle dort auftreffenden Teilchen kondensieren, sondern weggestreut werden und dabei auch die geradlinige Ausbreitung des Zentrumsstrahls stören.

Die im Experiment bestimmte Teilchendichte dürfte recht zuverlässig sein; aus ihr lassen sich auch die Teilchendichten bzw. die Intensitäten der übrigen Alkalistrahlen ableiten. Sie sind zusammen mit den Werten für den Sauerstoffatomstrahl in der folgenden Tabelle aufgeführt.

	$I \left[\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right]$	$n \left[\text{cm}^{-3} \right]$
Alkali-Gesamtstrahl	$1,6 \dots 4,2 \cdot 10^{15}$ (Cs Na)	$4,5 \cdot 10^{10}$
Alkali-Dimerenstrahl	$0,4 \dots 1,1 \cdot 10^{15}$ (Cs Na)	$1,1 \cdot 10^{10}$
Sauer- bzw. Stickstoff-Gesamtstrahl	$1,2 \cdot 10^{17}$	$2,4 \cdot 10^{12}$
Sauerstoff-Atomstrahl	$2,9 \cdot 10^{15}$	$6,1 \cdot 10^{10}$

Tab. III Strahlintensitäten und -dichten der verwendeten Reaktandenstrahlen am Reaktionsort.

Parameter: $p_0 = 130 \text{ mbar}$ (Alkaliöfen)
O-Fluß: 1 SCCM (Sauerstoffquelle)

6.2. Identifizierung der chemolumineszenten Reaktion

Aus den Molekularstrahlquellen werden die Moleküle und Atome in unterschiedlichen Energiezuständen emittiert. Bevor eine quantitative Untersuchung des Reaktionsmechanismus angestellt wird, muß zuerst eindeutig geklärt werden, welche Reaktanden zu welchen Produkten führen. Die schon beschriebenen Chemolumineszenzmessungen sind hierbei eine außerordentlich große Hilfe; weitere Kriterien, die unten diskutiert werden, führen schließlich zur Aufklärung des Reaktionsablaufs.

1. Die in Kap. 6.1.1.1, Abb. 11 dargestellte lineare Abhängigkeit der Chemolumineszenzintensität vom NO- und damit vom O-Fluß ist unabhängig von der Effizienz der N-Erzeugung durch die Mikrowellengasentladung. Die Intensität war bei gleichen NO-Flüssen immer gleich groß,

egal, wieviel N_2 zur Titration zugeführt werden mußte. Die auf einen NO-Fluß von Null extrapolierten, nicht verschwindenden Intensitäten konnten experimentell bestätigt werden: sie rühren von einer geringen Chemolumineszenz her, die auftritt, wenn N_2 oder auch O_2 mit dem Alkalistrahle gekreuzt wird. Die Intensität einer Reaktion mit atomarem Sauerstoff ist jedoch 10^3 bis 10^4 mal größer.

2. In den beiden verwendeten Methoden zur Erzeugung von Sauerstoff-Atomen wird Sauerstoff im Grundzustand $O(^3P)$ erzeugt. Bei Verwendung der Titrationsreaktion hat man zusätzlich die Moleküle $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sowie andere in geringen Konzentrationen /8/ im Reaktionsraum. Bei der direkten Dissoziation von O_2 befinden sich neben den Molekülen $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(A^3\Sigma_u^+)$, $O_2(c^1\Sigma_u^+)$, $O_2(C^3\Delta_u)$, $O_2(a^1\Delta_g)$ auch metastabile Atome in den Zuständen $O(^1S)$ und $O(^1D)$ im Streuzentrum /6,7/.

Bei Manipulationen am Sauerstoff-Molekularstrahl ergaben nur solche Versuche, die die Konzentration des atomaren Sauerstoffs im Grundzustand veränderten, eine Änderung des Chemolumineszenzsignals, alle anderen nicht.

3. Es gibt einen weiteren Beweis für die Abhängigkeit der Chemolumineszenzintensität von der Konzentration der Sauerstoffatome im Grundzustand. Bei optimaler Einstellung der Gasflüsse in der Titrationsreaktion $NO + N \rightarrow N_2 + O$ sollte jedes N-Atom genau ein O-Atom erzeugen und kein Leuchteffekt (durch Rekombination von O mit überschüssigem NO oder N, s. Kap. 4.2.1.) zu beobachten sein. Wird diese Optimierung mit Hilfe eines Photomultipliers durchgeführt und anschließend erst der Alkalidimerenstrahl zum Reaktionszentrum gelassen, so erhält man auch ein optimales Chemolumineszenzsignal. Sobald das Verhältnis von zugelassenem NO-Gas zu N_2 -Gas verändert wird, geht das Chemolumineszenzsignal zurück.

Nachdem das Sauerstoffatom im Grundzustand $O(^3P)$ als erster Partner für die chemolumineszente Reaktion feststeht, muß noch das Alkalidimer als zweiter Reaktand verifiziert werden.

1. Die Änderung des Dimerenanteils bei gleichzeitig konstanter Strahlteilchendichte konnte auf die schon erwähnte Art (s. Kap. 4.2.2. und Kap. 5.1.) sehr einfach bewerkstelligt werden. Zum Nachweis wurde ein angeregtes elektronisches Niveau des Dimers mit einem Farbstofflaser besetzt und die induzierte Fluoreszenz registriert. Stimmt man den Laser dabei auf den Rotationsbandenkopf eines bestimmten Vibrationszustandes ab, so werden bei einer Bandbreite von etwa 30 GHz viele verschiedene Rotationszustände gleichzeitig angeregt. Da sich das Besetzungszahlenverhältnis der verschiedenen Energieniveaus der Dimere bei konstanter Ofentemperatur nicht ändert /11/, ist das registrierte Fluoreszenzsignal direkt zur Anzahl der Dimeren proportional. Die Chemolumineszenzintensität wurde nun in Abhängigkeit von der Dimerenkonzentration registriert und beide Größen gegeneinander aufgetragen. Am Beispiel der Reaktion mit Natrium erkennt man eindeutig den linearen Verlauf der Abhängigkeit (Abb. 14).

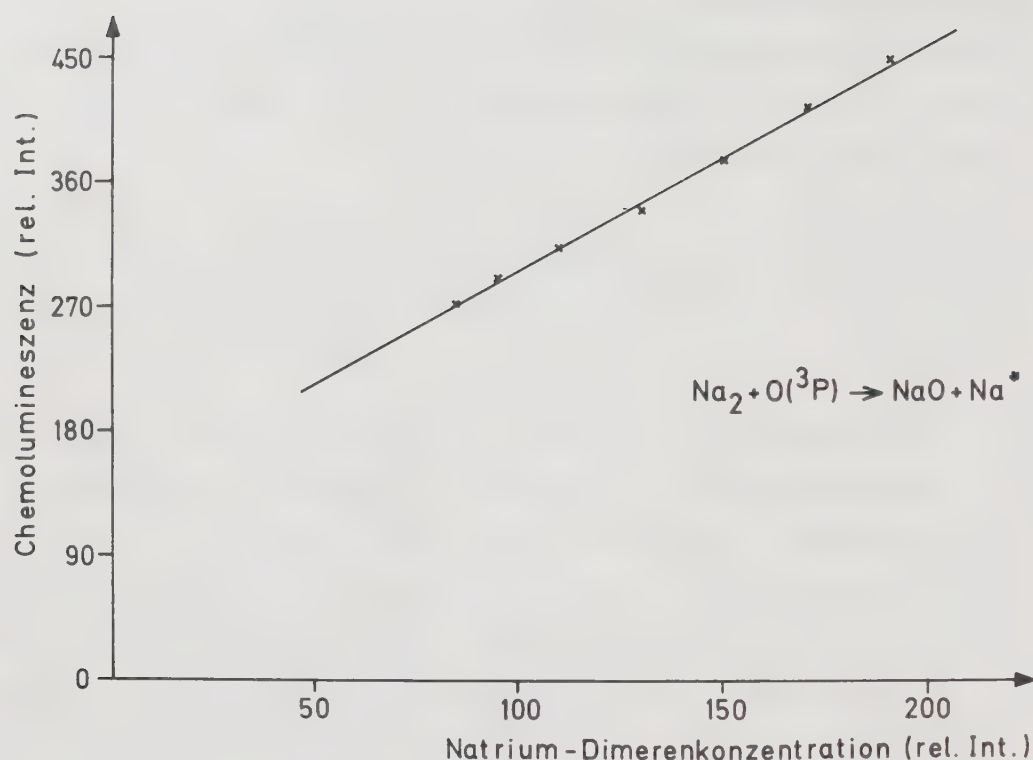


Abb. 14 Abhängigkeit der Chemolumineszenz von der Dimerenkonzentration am Beispiel von Natrium. Der Nachweis der Konzentrationsänderung erfolgt durch laserinduzierte Fluoreszenz.

In dem gezeigten Beispiel werden die Na_2 -Moleküle aus dem Grundzustand $X \ ^1\Sigma_g^+$ mit $v'' = 0$ in den ersten angeregten Zustand $A \ ^1\Sigma_u^+$ mit $v' = 5$ gepumpt /aus 21,24/. Die Wellenlänge dieses Übergangs liegt bei 642,0 nm, die Leistung des verwendeten Lasers betrug 7 mW.

Auch in diesem Experiment bleibt ein gewisser Anteil von Chemolumineszenz, wenn auf einen verschwindenden Dimerenanteil extrapoliert wird (vgl. mit der Abhängigkeit der Reaktion von atomarem Sauerstoff im Grundzustand). Dieser nicht näher untersuchte Effekt ist wahrscheinlich auf eine Wechselwirkung der Alkaliatome mit angeregten, aus der Mikrowellengasentladung aus-

tretenden Stickstoffmolekülen zurückzuführen /8/; eine solche Reaktion haben Kempter, Fluendy et al beobachtet /25,26/. Dieser chemolumineszente Untergrund ist allerdings nur im Fall des Na bedeutend, bei den anderen drei untersuchten Alkalimetallen kann er vernachlässigt werden. Der Grund hierfür liegt in der - im Vergleich zu den übrigen Alkalien - um Größenordnungen geringeren Reaktionsfreudigkeit der Na-Dimere mit den Sauerstoffatomen, zusätzlich ist der Wirkungsquerschnitt für die chemolumineszente Na-N₂-Reaktion höher als bei den anderen Alkalien.

2. Eine andere Überlegung unterstützt ebenfalls die Annahme, daß das Dimer als Reaktand in Frage kommt. Bei der Verdampfung von Atomen oder Molekülen läßt sich mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung eine Beziehung zwischen der molaren Verdampfungswärme L und dem erzeugten Dampfdruck p herleiten /27/. Es gilt:

$$L = \frac{R \cdot T^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT} \quad \text{oder} \quad \frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

T Temperatur

R universelle Gaskonstante

Durch Integration dieser Differentialgleichung und Einsetzen von $p = n \cdot k \cdot T$ (ideale Gasgleichung) erhält man eine Beziehung für die im Ofen entstehende Teilchendichte:

$$n = C \cdot \frac{1}{T} \cdot \exp\left(\frac{-L}{RT}\right) \quad C \text{ konstant}$$

Die so berechnete Teilchendichte eines potentiellen Reaktanden ist aber nur dann der registrierten Chemolumineszenzintensität proportional, wenn die chemische Reaktion von erster Ordnung bezüglich dieses Reaktanden ist. Werden zum Auftreten eines Lichtquants jedoch m

Teilchen der betreffenden Spezies benötigt, so ist die Intensität I proportional zu n^m und damit folgt:

$$(*) \quad I \sim \frac{1}{T^m} \cdot \exp\left(\frac{-mL}{RT}\right)$$

Variiert man die Temperatur der Alkaliquelle und registriert die dabei auftretende Chemolumineszenz, so muß sich nach Gl. (*) ein linearer Zusammenhang ergeben, wenn man $\log(I \cdot T^m)$ gegen $\frac{1}{T}$ aufträgt:

$$I \cdot T^m \sim \exp\left(-\frac{mL}{RT}\right)$$

$$\ln(I \cdot T^m) \sim -\frac{mL}{RT}$$

Die Steigung dieser Geraden ist (vgl. /28/):

$$\frac{d(\log(I \cdot T^m))}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{mL}{R \cdot \ln 10}$$

Da sich aber die molaren Verdampfungswärmen der einzelnen Alkalidimeren von denen der Monomeren unterscheiden, kann aus der Bestimmung dieser Steigung sofort auf den für die Chemolumineszenz verantwortlichen Reaktionspartner geschlossen werden, ebenso auf die Ordnung m der Reaktion bezüglich dieses Partners.

Diese Versuche wurden für die erwähnten vier Alkalivertreter durchgeführt, bei Auftragen der Meßpunkte in der genannten Weise erhielt man stets in guter Näherung eine lineare Abhängigkeit. Ein Vergleich der daraus berechneten molaren Verdampfungswärmen mit Literaturwerten /13,29,30,31/ ergab Übereinstimmung, wenn man die molaren Verdampfungswärmen für die Dimeren zugrunde legte und zusätzlich $m = 1$ setzte. Die Ergebnisse sind in Abb. 15 dargestellt, eine hypothetische Abhängigkeit für die Reaktion von Sauerstoff mit einem Alkali-monomer ist ebenfalls eingezeichnet.

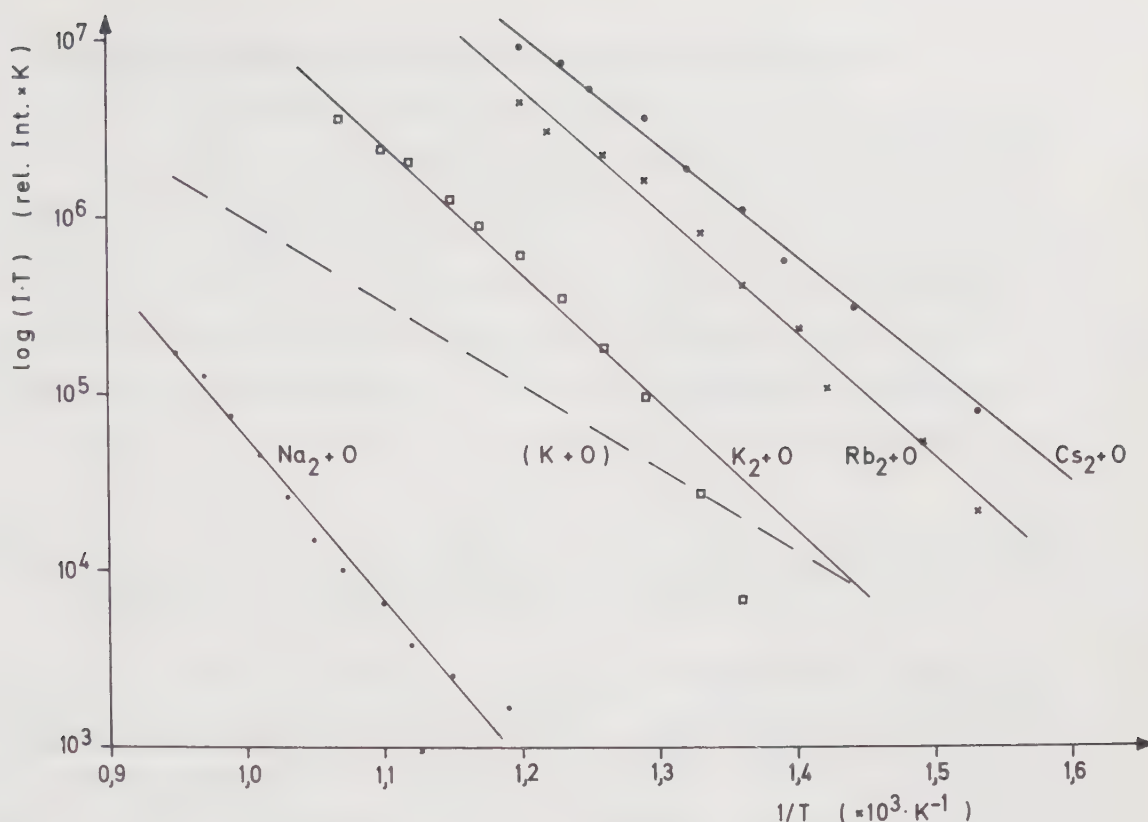


Abb. 15 Abhängigkeit der Chemolumineszenzintensität (multipliziert mit der Temperatur des Alkaliofens) von der Temperatur der Dimerenquelle

Eine Gegenüberstellung der experimentellen und der Literaturwerte ist in Tab. IV gegeben, die Zahlen in Klammern geben die molaren Verdampfungswärmen für die Monomere an.

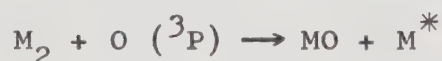
	L_{exp} $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} \right]$	L_{lit} $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} \right]$
Na_2	178	141 (108)
K_2	138	129 (90)
Rb_2	128	117 (86)
Cs_2	118	106 (77)

Tab. IV Vergleich der experimentell bestimmten molaren Verdampfungswärmen mit den Literaturwerten

Mit Ausnahme von Na, wo die recht erhebliche Abweichung auf einen weiteren, chemolumineszenten Prozeß schließen läßt (wie auch schon andere Messungen gezeigt haben, s.S. 54/55), liegen die experimentell erhaltenen Daten nur um etwa 10% zu hoch. Dieses Phänomen wurde bereits früher beobachtet /5/, der hauptsächliche Grund dafür wird in der verstärkten Dimerenbildung bei der Expansion des Düsenstrahls ins Vakuum gesehen.

Aus den angestellten Überlegungen lassen sich die Partner der chemolumineszenten Reaktion eindeutig festlegen:

Atomarer Sauerstoff im Grundzustand und Alkalidimere mit einer inneren Energie, die einer Boltzmannverteilung von weniger als 200 K entspricht (aus /11/), erzeugen in einer Reaktion erster Ordnung für beide Reaktanden ein elektronisch angeregtes Alkaliatom (die Erzeugung eines Alkaliatoms im Grundzustand ist noch nicht geklärt). Unter Einzelstoßbedingungen muß aus Gründen der elementaren Erhaltungssätze der Mechanik als weiteres Reaktionsprodukt ein Alkalimonoxid entstehen:



In dieser Gleichung steht M für die untersuchten Alkalimetalle Na, K, Rb, Cs.

6.3. Exothermizität und Wirkungsquerschnitte

Auch in einer reaktiven Kollision unter Einzelstoßbedingungen muß der Energieerhaltungssatz erfüllt sein. Ist dabei die Differenz zwischen der gesamten, vor der Reaktion zur Verfügung stehenden Energie und der Dissoziationsenergie für das Produktmolekül positiv, so nennt man die Reaktion exotherm. Die eben erwähnte Differenzenergie, die Exothermizität der Reaktion, setzt sich in der hier vorliegenden Arbeit zusammen aus:

1. der Differenz der Dissoziationsenergien zwischen Alkalidimer und Alkalioxid,
2. der rovibronischen Energie des Reaktandenmoleküls,
3. der kinetischen Energie der Stoßpartner im Schwerpunktsystem.

Die freiwerdende Energie muß auf die entstehenden Reaktionsprodukte verteilt werden. Das kann entweder dadurch geschehen, daß Teilchen mit großer kinetischer Energie entstehen, oder aber energetisch hochgelegene Rotations-, Vibrations- und elektronische Zustände besetzt werden.

Durch die Chemolumineszenzmessungen wurde die Besetzung solcher angeregter Zustände im Produktatom bereits nachgewiesen. Vergleicht man die zugehörigen Energien mit der berechneten Exothermizität, so läßt sich feststellen, wieviel von der zur Verfügung stehenden Energie für diese Anregung verwendet wurde bzw. ob diese Anregung mit dem angenommenen Reaktionsablauf überhaupt möglich ist.

Zur Berechnung der Exothermizität: die Dissoziationsenergien der Alkalidimere sind ziemlich gut bekannt, die der Alkalimonoxide mit etwas größeren Unsicherheiten. Aus der Literatur /21,32,33/ folgen nachstehende Werte:

M	$D_{(M_2)} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} \right]$	$D_{(MO)} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} \right]$	$D_{(MO)} - D_{(M_2)} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} \right]$
Na	70	281	211 ± 17
K	52	297	245 ± 17
Rb	47	285	238 ± 17
Cs	38	293	255 ± 17

Tab. V Dissoziationsenergien der Alkalidimere, der Alkali-monoxide sowie deren Differenzen

Die in der letzten Reihe dargestellten Energiebeträge werden bei der Reaktion vom Alkalidimer zum Oxid frei, sie bilden den Hauptanteil der zu bestimmenden Exothermizität der Reaktion.

Die revibronische Energie der Dimeren ist äußerst gering, sie liegt (entsprechend der schon erwähnten Temperatur von 200 K) bei etwa $1,7 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}$.

Um zur Gesamtenergie der Reaktanden vor dem Stoß zu kommen, muß noch deren kinetische Energie berücksichtigt werden. Sie ist für die Sauerstoffatome wiederum recht klein (etwa $1,8 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}$), die Dimere weisen allerdings aufgrund ihrer relativ hohen Geschwindigkeiten ganz beträchtliche Energien auf (17 bis $21 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}$). Allerdings muß nun eine Transformation vom Labor- ins Schwerpunktsystem vorgenommen werden, damit die Betrachtung unabhängig vom Bezugssystem wird.

Mit den im Laborsystem gemessenen Geschwindigkeiten $\vec{v}_1, \vec{v}_2$ der Teilchen m_1, m_2 gilt für die Bewegung des Schwerpunkts $\vec{V}_S$ und die Relativbewegungen $\vec{w}_1, \vec{w}_2$ der Teilchen im neuen System:

$$\vec{v}_S = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\vec{w}_1 = \vec{v}_1 - \vec{v}_S$$

$$\vec{w}_2 = \vec{v}_2 - \vec{v}_S$$

Da die Reaktandenstrahlen im Laborsystem im rechten Winkel aufeinandertreffen, lassen sich $\vec{v}_1$ und $\vec{v}_2$ sehr bequem darstellen:

$$\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} \bar{v}_{M_2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ \bar{v}_0 \end{pmatrix}$$

Dabei bedeutet $\bar{v}_{M_2}$ die mittlere Geschwindigkeit der jeweiligen Alkalidimere, $\bar{v}_0$ die mittlere Geschwindigkeit der Sauerstoffatome. Die Zahlenwerte wurden in 6.1.1. und 6.1.2. berechnet.

Mit diesen Werten lassen sich $\vec{v}_S$, $\vec{w}_1$ und $\vec{w}_2$ sowie die kinetischen Energien der Reaktandenstrahlen im Schwerpunktsystem, E_{kin}^1 und E_{kin}^2 , bestimmen. Die Bewegung des Schwerpunkts relativ zum Laborsystem beinhaltet den größten Teil der kinetischen Energie (E_{kin}^S), wie folgende Tabelle zeigt:

	$\vec{v}_S$	E_{kin}^S	$\vec{w}_1$	E_{kin}^1	$\vec{w}_2$	E_{kin}^2
Na ₂	$\begin{pmatrix} 703 \\ 123 \end{pmatrix}$	15,8	$\begin{pmatrix} 244 \\ -123 \end{pmatrix}$	1,7	$\begin{pmatrix} -703 \\ 352 \end{pmatrix}$	5,0
K ₂	$\begin{pmatrix} 567 \\ 81 \end{pmatrix}$	15,4	$\begin{pmatrix} 116 \\ -81 \end{pmatrix}$	0,8	$\begin{pmatrix} -567 \\ 394 \end{pmatrix}$	3,8
Rb ₂	$\begin{pmatrix} 403 \\ 41 \end{pmatrix}$	15,3	$\begin{pmatrix} 38 \\ -41 \end{pmatrix}$	0,3	$\begin{pmatrix} -403 \\ 434 \end{pmatrix}$	2,9
Cs ₂	$\begin{pmatrix} 333 \\ 27 \end{pmatrix}$	15,7	$\begin{pmatrix} 20 \\ -27 \end{pmatrix}$	0,2	$\begin{pmatrix} -333 \\ 452 \end{pmatrix}$	2,5

Tab. VI Schwerpunktschwindigkeit bez. des Laborsystems und Relativgeschwindigkeiten der Reaktanden im Schwerpunktsystem sowie zugehörige kinetische Energien (Geschw. in $\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$, Energien in $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}\right]$)

Man erkennt daraus, daß ein aus der kinetischen Energie des Systems resultierender Energieübertrag nur sehr gering sein kann.

Die gesamte, auf die Reaktionsprodukte zu verteilende Energie ist also nur unwesentlich größer als der Anteil, der aus der Differenz der Dissoziationsenergien herrührt.

Trägt man die eben berechnete, frei werdende Energie der einzelnen Reaktionen in das Termschema des jeweiligen Alkali-Produktatoms ein, so erhält man eine Bestätigung der Ergebnisse der Chemolumineszenzmessungen: bei den Reaktionen von Na_2 , K_2 , Rb_2 mit atomarem Sauerstoff kann tatsächlich nur Chemolumineszenz der fundamentalen D-Linien auftreten, während im Fall von Caesium noch Energieniveaus besetzt werden können, die zur Emission von weiteren sichtbaren Spektrallinien führen. Genau das wurde im Experiment beobachtet.

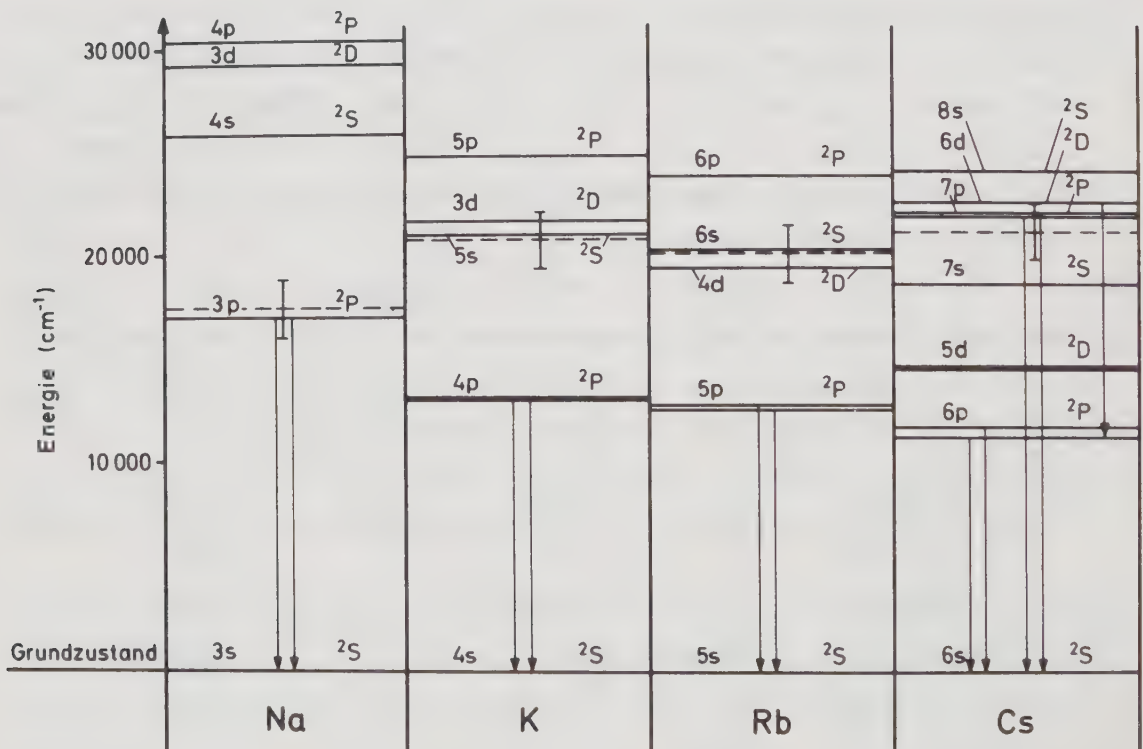


Abb. 16 Auftreten von möglichen sichtbaren Spektrallinien im auslaufenden Alkaliatom bei vorgegebener Exothermizität (gestrichelt gezeichnete Linien)

Die bei Cs unter der Exothermizitätsgrenze liegenden Zustände 5d und 7s werden zwar möglicherweise besetzt, sie haben aber aufgrund der Auswahlregeln keine Möglichkeit, direkt in den Grundzustand überzugehen. Deshalb kann von diesen Zuständen keine Chemolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich beobachtet werden. Ihr Zerfall erfolgt über den tiefstliegenden 2P -Zustand. Die Übergänge dorthin sind nicht beobachtbar, weil sie ausnahmslos bei Wellenlängen über 1000 nm liegen. Ähnliche Überlegungen gelten für die Zustände 5s und 3d in K bzw. 4d und 6s in Rb.

Abb. 16 gibt außerdem eine qualitative Erklärung dafür, daß der Chemolumineszenzeffekt in der Reaktion mit Na um Größenordnungen schwächer ist als mit den übrigen Alkalien: beinahe die gesamte Exothermizität muß für die Anregung des Produktatoms verwendet werden; dasselbe gilt auch für die Zustände 7p und 6d in Cs, deren Besetzung mit einer etwa 1000-fach geringeren Chemolumineszenzintensität, verglichen mit dem Übergang $6p \rightarrow 6s$ nachgewiesen werden konnte.

Die absoluten Wirkungsquerschnitte für das Auftreten eines angeregten Alkaliatoms konnten mit Hilfe einer anderen Gruppe von chemolumineszenten Reaktionen, für die diese Größen bekannt sind, abgeschätzt werden (vgl. auch Kap. 5.1).

Das dafür durchgeführte Experiment verwendet die Chemolumineszenzintensitäten der Reaktionen:



M Na, K, Rb, Cs

Die Meßgrößen entsprechen den Produktionsraten von elektronisch angeregten Atomen, die in den Reaktionen erzeugt wurden. Die Produktionsraten sind wiederum dem Produkt

aus Wirkungsquerschnitt $\tilde{\sigma}$, der Relativgeschwindigkeit v und den Konzentrationen der beiden Stoßpartner proportional /34/. Setzt man deshalb die Chemolumineszenzintensitäten der eben dargestellten Reaktionen mit denen der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen ins Verhältnis, so läßt sich dies schreiben als:

$$I_0/I_{Cl_2} = (\tilde{\sigma}_0 \cdot v_0 \cdot [M_2] \cdot [O]) / (\tilde{\sigma}_{Cl_2} \cdot v_{Cl_2} \cdot [M_2] \cdot [Cl_2])$$

Dabei ist: I_0, I_{Cl_2} Chemolumineszenzintensitäten der Reaktionen $M_2 + O$ bzw. $M_2 + Cl_2$

$\tilde{\sigma}_0, \tilde{\sigma}_{Cl_2}$ Wirkungsquerschnitte der Reaktionen $M_2 + O$ bzw. $M_2 + Cl_2$

v_0, v_{Cl_2} Relativgeschwindigkeiten der Stoßpartner O und M_2 bzw. Cl_2 und M_2 im Schwerpunktsystem

$[M_2], [O], [Cl_2]$. Konzentrationen der Stoßpartner

Das Verhältnis der Dimerenkonzentrationen fällt sofort aus dieser Gleichung heraus, da der Alkaliofen stets unter gleichen Bedingungen betrieben wurde. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich, wenn die zum Vergleich herangezogenen Chemolumineszenzintensitäten auf einen einheitlichen Gasfluß der Sauerstoffatome bzw. Chlorgasmoleküle normiert werden. Dann nämlich fällt das Produkt aus Relativgeschwindigkeit und O - bzw. Cl_2 -Konzentration ebenfalls heraus, und es ergibt sich:

$$I_0/I_{Cl_2} = \tilde{\sigma}_0/\tilde{\sigma}_{Cl_2}$$

$$\tilde{\sigma}_0 = \tilde{\sigma}_{Cl_2} \cdot I_0/I_{Cl_2}$$

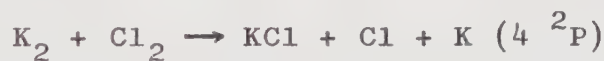
Eine Korrektur über die spektrale Empfindlichkeit der Apparatur ist nicht nötig, weil zur Bestimmung von $\tilde{\sigma}_0/\tilde{\sigma}_{Cl_2}$ nur das Intensitätsverhältnis bei gleicher Wellenlänge

verwendet wird. Die Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte der beiden chemolumineszenten Reaktionstypen sind aus Tab. VII abzulesen:

	I_0 [rel. Int.]	I_{Cl_2} [rel. Int.]	σ_0/σ_{Cl_2}
Na	5000	1650	3,03
K	28800	9250	3,11
Rb	46050	6350	7,25
Cs	38300	5880	6,51

Tab. VII Vergleich der Wirkungsquerschnitte für das Auftreten eines angeregten Alkaliatoms M^* bei den Reaktionen $M_2 + O$ bzw. $M_2 + Cl_2$

Der in /5/ für die spezielle Reaktion:



angegebene Wirkungsquerschnitt von $0,3 \text{ \AA}^2$ $3 \text{ \AA}^2$ ergibt demnach für die Reaktion:



einen Zahlenwert von $0,93 \text{ \AA}^2$ $9,3 \text{ \AA}^2$.

Die Wirkungsquerschnitte für die drei anderen Reaktionen von Alkalidimeren mit Sauerstoff können nun leicht bestimmt werden. Dazu müssen nur die relativen Intensitäten dieser Messungen mit dem in der Reaktion mit K_2 bestimmten Wert ins Verhältnis gesetzt werden. Hinzu kommt eine Korrektur über die spektrale Nachweisempfindlichkeit, weil die Wellenlängen der zu vergleichenden Intensitäten hier verschieden sind (s. Tab. I). Schließlich wird noch die unterschiedliche Geschwindigkeit der verschiedenen Alkali-

strahlen berücksichtigt, um zu dem gesuchten Zahlenwert zu gelangen. Mit Hilfe der zuvor bestimmten Verhältnisse $\tilde{\sigma}_0/\tilde{\sigma}_{Cl_2}$ (s. Tab. VII) können nun rückwirkend die Wirkungsquerschnitte der Reaktionen



bestimmt werden, die ja mit Ausnahme des Wertes für K nicht bekannt sind. In der folgenden Tabelle sind diese Werte sowie die auf eine einheitliche spektrale Empfindlichkeit normierten Chemolumineszenzintensitäten zusammengefaßt.

	I_0^{korr}	$I_{Cl_2}^{korr}$	$\tilde{\sigma}_0 \text{ [Å}^2\text{]}$	$\tilde{\sigma}_{Cl_2} \text{ [Å}^2\text{]}$
Na	388	128	0,025 ... 0,25	0,008 .. 0,083
K	11096	3570	0,93 9,3	0,3 ... 3,0
Rb	21418	2990	2,3 23,0	0,32 ... 3,2
Cs	38330	5880	4,5 45,0	0,69 ... 6,9

Tab. VIII Chemolumineszenzintensitäten (rel. Int.) der Reaktionen $M_2 + O$ bzw. $M_2 + Cl_2$ sowie Wirkungsquerschnitte für das Auftreten eines angeregten Alkaliatoms

Es sei hier nochmals erwähnt, daß diese Werte alle aus Relativmessungen hervorgegangen sind, da nur ein einziger absoluter Querschnitt, nämlich der der Reaktion $M_2 + Cl_2 \rightarrow MCl + Cl + M^*$ bekannt war.

Die Ergebnisse aus den Chemolumineszenzmessungen lassen sich so zusammenfassen: bei der Reaktion von Alkalidimeren (Na_2 , K_2 , Rb_2 , Cs_2) mit atomarem Sauerstoff entsteht das entsprechende Alkalimonoxid und ein Alkaliatom. Dieses ist - zumindest mit einem gewissen Prozentsatz - in einem elektronisch angeregten Zustand, dessen Energie die

gesamte Exothermizität der Reaktion ausmachen kann (Besetzung des 3d-Zustands in Na sowie der Zustände 7p und 6d in Cs). Molekulare Chemolumineszenz konnte von 300 nm bis 900 nm nicht beobachtet werden. Das ist in Übereinstimmung mit der Vermutung, daß die Alkalimonoxide keine Energieniveaus besitzen, die eine Photonenemission im sichtbaren Spektralbereich erlauben /13,32/. Die in /5/ angestellten Überlegungen, daß bei der hier untersuchten Reaktion hauptsächlich das Produktmolekül in einem elektronisch angeregten Zustand sei, das auslaufende Alkaliatom aber im Grundzustand, kann mit den durchgeführten Messungen weder bestätigt noch widerlegt werden. Dazu wäre eine Bestimmung der Produktionsrate von Alkaliatomen im Grundzustand und ein Vergleich der zugehörigen Besetzungszahlen mit Besetzungszahlen von angeregten Niveaus nötig. Ein Versuch, diese schwer zugängliche Größe zu bestimmen, wurde im Fall von Caesium mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz gemacht (s. Kap. 5.2.3. und 6.4.2).

6.4. System $\text{Cs}_2 + \text{O}$: Ergänzung der Daten durch laserinduzierte Fluoreszenz

Bei der Reaktion von Cs_2 mit atomarem Sauerstoff liegen mehrere Energieniveaus des Produktatoms unterhalb des von der Exothermizität der Reaktion definierten Maximalwerts (s. Abb. 16). Deshalb wird hier der Versuch unternommen, über die möglichst vollständige Bestimmung der Besetzungszahlen dieser einzelnen Niveaus eine verfeinerte Aussage über den ablaufenden Reaktionsmechanismus zu bekommen. Die Besetzung der Zustände 6p ($^2\text{P}_{1/2}$ und $^2\text{P}_{3/2}$), 7p ($^2\text{P}_{1/2}$, $^2\text{P}_{3/2}$) und 6d ($^2\text{D}_{3/2}$) wurde durch Chemolumineszenzmessungen nachgewiesen. Ihre Produktionsraten ermitteln sich aus den gemessenen, relativen Intensitäten ihrer Übergänge zu tieferliegenden Energieniveaus. Die Zustände 7s ($^2\text{S}_{1/2}$)

und 5d ($^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$) zerfallen beide nach 6p; das Licht dieser Übergänge ($1,36 \mu\text{m}$ und $3,61 \mu\text{m}$) kann jedoch mit der hier verwendeten Apparatur nicht nachgewiesen werden.

Aus diesem Grund wurde die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz angewandt, bei der ein beliebiges, zu untersuchendes Energieniveau mit einem intensiven Laserstrahl resonant angeregt und die danach auftretende Fluoreszenz registriert wird. Dieses Verfahren war jedoch nur für den 5d- und den Grundzustand anwendbar, die Besetzung des 7s-Niveaus konnte nicht untersucht werden. Der Grund dafür ist, daß dieses Niveau von der Ionisationsgrenze des Atoms einen Energieabstand von 12872 cm^{-1} hat, so daß eine Anregung zur Erzeugung von laserinduzierter Fluoreszenz nur mit Laserlicht erfolgen kann, dessen Wellenlänge größer als 780 nm ist. In diesem Bereich gibt es noch keine frequenzselektiven Elemente, die einen Ein-Moden-Betrieb des Farbstofflasers ermöglichen.

6.4.1. Besetzung des 5d-Zustands

Um die Besetzung des 5d-Zustands durch die chemische Reaktion mit Hilfe von laserinduzierter Fluoreszenz nachzuweisen, wurde Laserlicht der Wellenlängen $663,05 \text{ nm}$ und $658,785 \text{ nm}$ in das Reaktionszentrum gestrahlt. Damit gelangen Cs-Atome aus dem 5d-Niveau ($^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$) in den Zustand 8f ($^2F_{5/2}$ und $^2F_{7/2}$) und zerfallen von dort in tieferliegende Zustände. Um die so erhaltenen Fluoreszenzintensitäten mit den aus der Chemolumineszenz gewonnenen Werten vergleichen zu können, wird eine Kalibrierungsmessung an dem chemolumineszenten Zustand 6p ($^2P_{3/2}$) vorgenommen. Caesiumatome in diesem Energieniveau absorbieren Laserlicht der Wellenlänge $658,834 \text{ nm}$ und gelangen dadurch nach 9s ($^2S_{1/2}$), der anschließende Zerfall

wird wieder nachgewiesen. Das System der verwendeten Übergänge ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

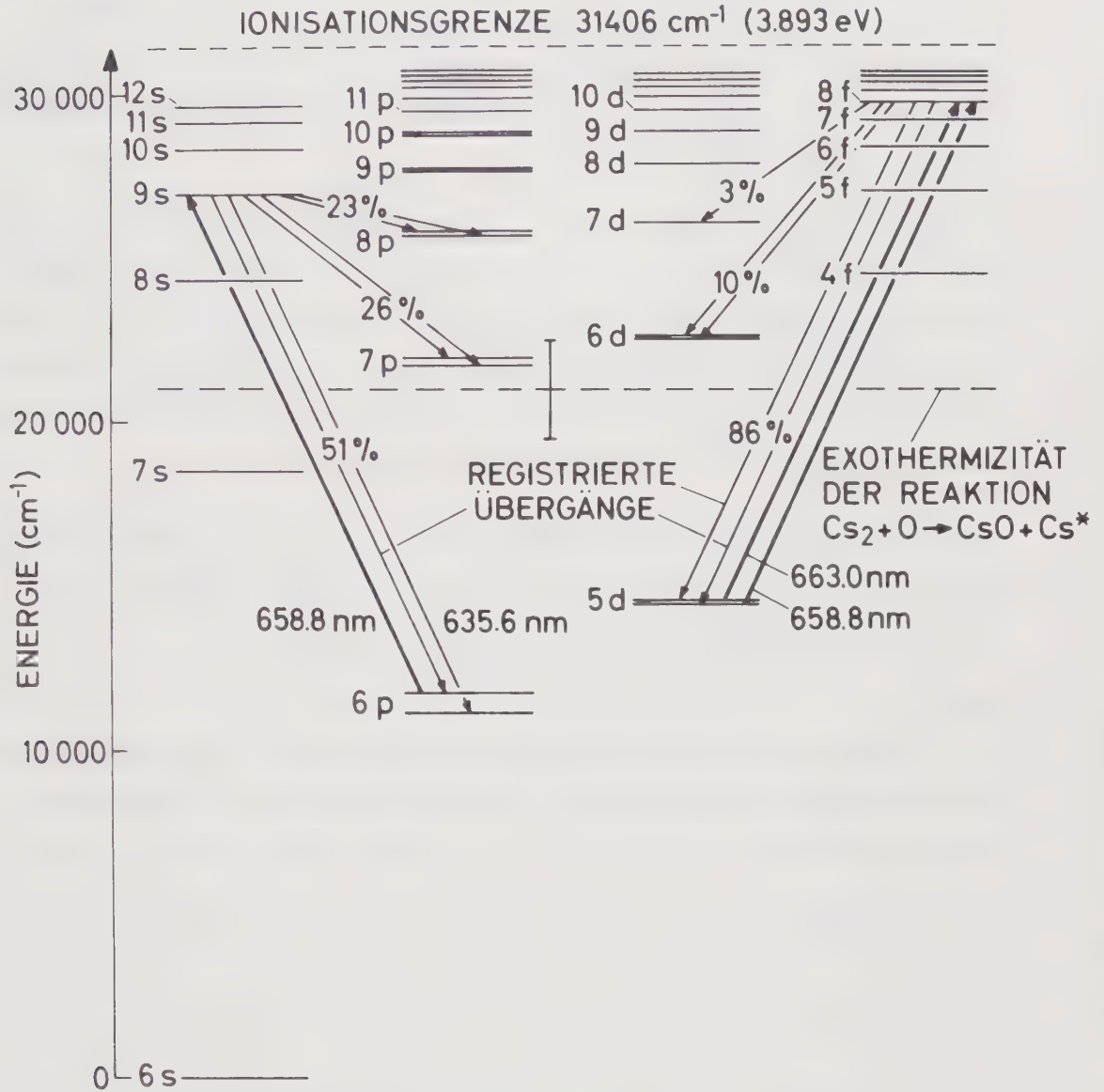


Abb. 17 Ausschnitt aus dem Termschema von Cs mit Anregungswellenlängen und Zerfallskanälen bei Experimenten mittels laserinduzierter Fluoreszenz an den Niveaus 5d und 6p

Um das von den Übergängen $6p \rightarrow 6s$, $7p \rightarrow 6s$ und $6d \rightarrow 6p$ herrührende Chemolumineszenzlicht zu unterdrücken, mußten Interferenzfilter verwendet werden. Damit konnte in den beschriebenen Experimenten nur Fluoreszenzlicht aus einem schmalen Wellenlängenbereich empfangen werden. Da die meiste Fluoreszenzlichtintensität stets bei den Anregungswellenlängen auftrat, wurden die Filter dementsprechend gewählt (s. Kap. 5.2.2.).

Durch Vergleich der Fluoreszenzintensitäten kann direkt auf das Verhältnis der Besetzungszahlen und mit bekannten Übergangswahrscheinlichkeiten (= Lebensdauern) auch auf das der Produktionsraten der untersuchten Energieniveaus geschlossen werden. Die Unsicherheit dieser Messung wird im Anschluß an die Auswertung diskutiert.

Da das verwendete Laserlicht spektral schmaler als die Resonanzlinien war, wurde zur Messung der Besetzungszahl der Laser langsam über das gesamte Absorptionsprofil gefahren und das Fluoreszenzlicht aufgezeichnet. Dieses Verfahren wurde sowohl für die beiden Zustände des $5d$ -Niveaus als auch für die Kalibrierungsmessung am oberen der beiden $6p$ -Zustände angewandt. Typische Kurven sind in Abb. 18 dargestellt.

Übergang:	$5d\ ^2D_{5/2} - 8f\ ^2F_{7/2}$	$6p\ ^2P_{3/2} - 9s\ ^2S_{1/2}$
Wellenlänge:	663,048 nm	658,834 nm
Laserleistung:	0,7 mW	0,5 mW

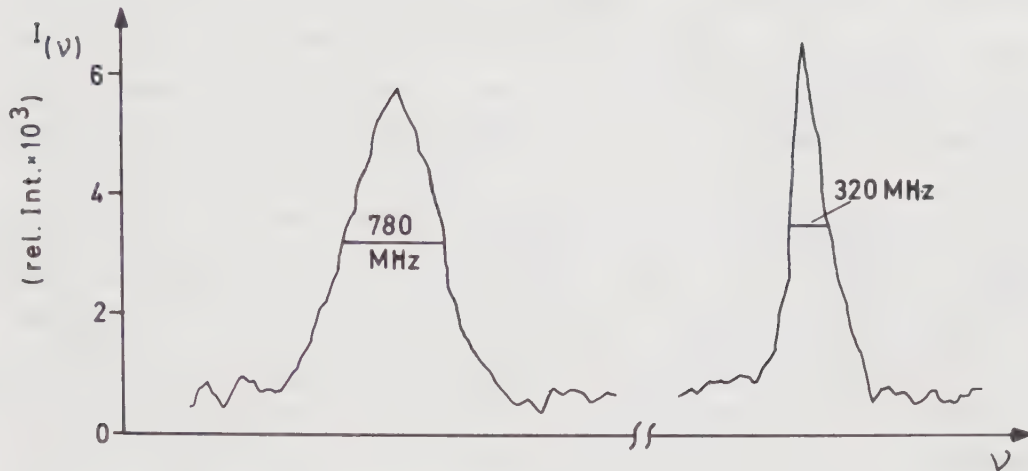


Abb.18 Registrierung der Fluoreszenzintensität (zurück zu dem Niveau, von dem die Absorption stattfand) in Abhängigkeit von der Erregerfrequenz

Die auffallend unterschiedlichen Halbwertsbreiten der beiden dargestellten Übergänge resultieren aus den Hyperfeinstrukturaufspaltungen der beteiligten Zustände. Aus den Absolutwerten der Frequenzbreiten ist ersichtlich, daß die Produktatome eine sehr schmale Geschwindigkeitsverteilung in Richtung des Laserstrahls besitzen. Eine Abschätzung dieser Größe wird im folgenden vorgenommen.

Für den Kalibrierungsübergang $6\ ^2P_{3/2} \rightarrow 9\ ^2S_{1/2}$ ist die Hyperfeinstrukturaufspaltung sowohl des unteren als auch des oberen Zustands bekannt /14,35,36,37/. Mit den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten /38/ läßt sich eine Resultierende berechnen, die der gemessenen Kurve sehr nahe kommt, wenn man für die einzelnen Komponenten eine Gauß'sche Linienform mit 200 MHz Halbwertsbreite annimmt. Die entsprechenden Teilchengeschwindigkeiten in Laserstrahlrichtung variieren damit nur um $132\ \frac{\text{m}}{\text{s}}$!

Die resultierenden Linienformen der Übergänge $5\ ^2D_{5/2} \rightarrow 8\ ^2F_{7/2}$ und $5\ ^2D_{3/2} \rightarrow 8\ ^2F_{5/2}$ werden nun ebenfalls mit einer Linienbreite von 200 MHz für die Einzelkomponenten berechnet und mit dem Experiment verglichen. Der Übergang $5\ ^2D_{5/2} \rightarrow 8\ ^2F_{5/2}$ konnte nicht nachgewiesen werden, weil seine Übergangswahrscheinlichkeit nur $\frac{1}{20}$ der um 1320 MHz entfernten Linie $5\ ^2D_{5/2} \rightarrow 8\ ^2F_{7/2}$ beträgt /38/.

Da die Hyperfeinstrukturaufspaltung der f-Terme in Caesium nicht bekannt ist, diese aber sowohl mit steigender Hauptquantenzahl n als auch mit steigender Drehimpulsquantenzahl l abnimmt, wird sie in erster Näherung vernachlässigt. Die sich beim Vergleich von Berechnung und Experiment ergebende, geringe Diskrepanz kann leicht mit einer nicht verschwindenden Hyperfeinstrukturaufspaltung der f-Terme erklärt werden (s. S. 73/74).

Für den Zustand $5\ ^2D_{5/2}$ wird für die magnetische Dipolwechselwirkung ein Wert von

$$A(5\ ^2D_{5/2}) = -22,1\text{ MHz}$$

angegeben /37,39/. Über den Zustand $5\ ^2D_{3/2}$ liegt kein Literaturwert vor, jedoch sind alle Werte für die Terme $6\ ^2D_{3/2}$ $18\ ^2D_{3/2}$ bekannt, so daß der gesuchte aus den vorhandenen Daten extrapoliert wird. Trägt man die Werte für A in logarithmischem Maßstab gegen die elektronische Bindungsenergie der jeweiligen Zustände auf, so liegen sie auf einer Geraden /14/; der Wert für den $5\ ^2D_{3/2}$ -Zustand kann somit bei seiner entsprechenden Bindungsenergie abgelesen werden. Dieses Verfahren ergibt eine Größe von

$$A(5\ ^2D_{3/2}) = 45\text{ MHz}$$

Der Wert weist große Unsicherheiten auf, weil, wie von einigen Autoren ausführlich diskutiert /37,40/, die D-Zustände in den Alkaliatomen durch Korrelations- und Polarisations-effekte erheblichen Störungen unterworfen sind. Das macht

sich z.B. darin bemerkbar, daß die Hyperfeinstrukturaufspaltungen von allen $^2D_{5/2}$ -Zuständen in Cs invertiert sind, d.h. der Zustand mit der kleinsten Hyperfeinstrukturquantenzahl F energetisch am höchsten liegt. Eine andere Eigenart ist, daß der - gemessene - Wert für die magnetische Dipolwechselwirkung im Niveau $5\ ^2D_{5/2}$ nicht auf der oben erwähnten Geraden liegt, sondern mehr als einen Faktor 2 darüber! Überträgt man das auf die Extrapolation zum Zustand $5\ ^2D_{3/2}$, so ist eine Hyperfeinstrukturkonstante von 90 MHz ebenso möglich (trotzdem wird zur Berechnung der resultierenden Kurvenform zunächst einmal der extrapolierte Wert verwendet).

Die mit obigen Annahmen und Daten konstruierten Kurven für die Übergänge

$$(1) \quad 5\ ^2D_{5/2} \rightarrow 8\ ^2F_{7/2}$$

$$(2) \quad 5\ ^2D_{3/2} \rightarrow 8\ ^2F_{5/2}$$

$$(3) \quad 6\ ^2P_{3/2} \rightarrow 9\ ^2S_{1/2}$$

sind in der folgenden Abbildung 19 dargestellt:

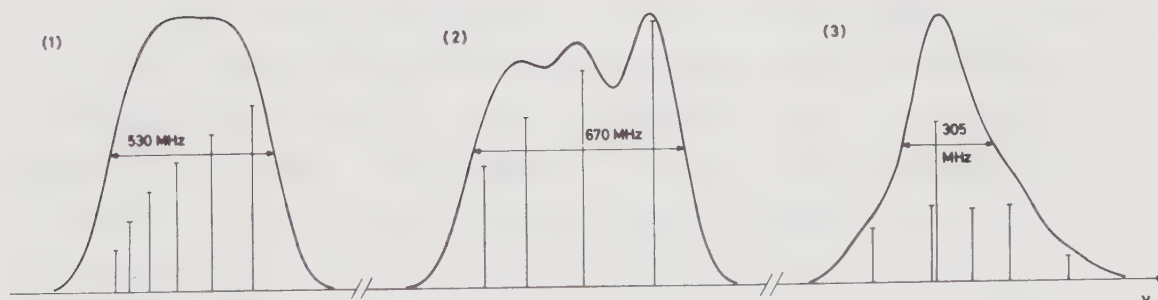


Abb. 19 Resultierende Linienformen und Halbwertsbreiten der Übergänge (1), (2) und (3) bei einer inhomogenen Linienverbreiterung von 200 MHz für die Übergänge der einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten (bei (1) und (2) wird die Aufspaltung in den 2F -Zuständen Null gesetzt)

Die Anpassung dieser Kurven an das Experiment erfolgte dadurch, daß die berechnete Linienbreite von Übergang (3) der experimentell bestimmten angeglichen wurde (das geschah durch die Annahme einer inhomogenen Linienverbreiterung von 200 MHz für eine einzelne Hyperfeinstrukturkomponente). Die Werte für die Übergänge (1) und (2) fallen dann aber beim Vergleich mit dem Experiment zu gering aus. Berücksichtigt man jedoch, daß bei (1) die Hyperfeinstrukturaufspaltung invertiert ist und damit auch die 2F -Terme mit ihrer geringeren Aufspaltung zu einer weiteren Verbreiterung der Resultierenden beitragen, so wird dieses Ergebnis verständlich. Die exakte Formel für die maximal mögliche Energieaufspaltung im System (1) lautet:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \cdot (A(^2D_{5/2}) \cdot 40 + A(^2F_{7/2}) \cdot 56)$$

In dieser Formel wurde der zweite Summand bisher nicht berücksichtigt. Bei (2) dagegen, dem Übergang mit dem nicht invertierten $5^2D_{3/2}$ -Zustand, lautet der exakte Ausdruck für die maximale Energieaufspaltung:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \cdot (A(^2D_{3/2}) \cdot 24 - A(^2F_{5/2}) \cdot 8)$$

Eine Aufspaltung durch das Quadrupolmoment wurde vernachlässigt. Im Gegensatz zum vorherigen Fall wird die Linie hier etwas schmaler, wenn die Hyperfeinstrukturaufspaltung des oberen Zustands nicht außer acht gelassen wird. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß die Extrapolation des A-Wertes von $5^2D_{3/2}$ tatsächlich zu einem fehlerhaften Ergebnis führt, wie vorhin schon bemerkt wurde; der Wert von 90 MHz für $A(^5_2D_{3/2})$ erscheint realistischer. In beiden Fällen wird die Struktur der Resultierenden noch stärker verlorengelassen, wenn der obere Zustand in mehrere Energieniveaus aufspaltet.

Aufgrund dieser Überlegungen kann man die gemessenen Halbwertsbreiten für durchaus verlässlich halten. Sie wurden, ebenso wie die relativen Intensitäten der drei Übergänge, aus zahlreichen Messungen gemittelt. Die exakte Linienform der drei Resonanzen konnte nicht bestimmt werden, weil dafür die Durchstimmgeschwindigkeit des Lasers nicht langsam genug gewählt werden konnte. Das lag daran, daß das Lasersystem knapp an seiner Leistungsgrenze betrieben wurde und deshalb immer wieder Modensprünge auftraten. Wenn man andererseits die Meßzyklen zur Registrierung der Fluoreszenz verkürzte, wurde das Signal-Rausch-Verhältnis zu schlecht, um noch Aussagen über die Linienform machen zu können. Aus diesem Grund wurden die theoretisch berechneten Linienformen aus Abb. 19 als richtig angenommen und zur Bestimmung der Besetzungszahlen herangezogen. Dazu wurden die planimetrierten Flächen dieser Kurven zu denen von Gaußkurven bei gleicher maximaler Intensität ins Verhältnis gesetzt. Mit diesen Korrekturfaktoren wurden anschließend die Produkte aus gemessener Halbwertsbreite und gemessener, relativer Intensität multipliziert, um zu einem korrekten Maß für die Besetzung der untersuchten Zustände zu gelangen. Die Zahlenwerte sind in Tab. IX zusammengefaßt.

Übergang	HWB [MHz]	I_{exp}	K	$\text{HWB} \cdot I_{\text{exp}} \cdot K$
(1)	788	4,09	0,825	8,13
(2)	772	1,72	0,886	3,61
(3)	326	1	1	1

Tab. IX Gemessene Halbwertsbreiten und relative Intensitäten sowie deren Produkt unter Berücksichtigung einer theoretischen Kurvenform (Korrekturfaktor K)

Man erkennt, daß die Korrektur aufgrund einer Abweichung der resultierenden Linienform von einer Gaußkurve keinen großen Einfluß auf die Berechnung der Besetzungszahlen hat.

Die nach der Laseranregung wieder relaxierenden Elektronen kehren nicht alle in den Ausgangszustand zurück, sondern verteilen sich nach einem bestimmten Verzweigungsverhältnis auch auf andere Zustände, zu denen ein Übergang erlaubt ist. Von diesen Niveaus aus kann ein weiterer Zerfall erfolgen, so daß der Meßvorgang die Besetzungsverhältnisse sehr stark beeinflussen kann. Dieses und seine Auswirkungen auf eine möglicherweise fehlerhafte Bestimmung der Besetzungszahlen mußte deshalb genauer untersucht werden.

Dazu werden die Ratengleichungen der jeweils angeregten Systeme aufgestellt und unter der Annahme eines stationären Zustandes gelöst.

Für den Kalibrierungsübergang $6 \text{ } ^2\text{P}_{3/2} \rightarrow 9 \text{ } ^2\text{S}_{1/2}$ gilt (vgl. Abb. 17):

1. Ratengleichung für das untere Niveau $6 \text{ } ^2\text{P}_{3/2}$:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn(6p)}{dt} = 0 = & \underbrace{P(6p) + P(5d) + P(7s) + 0,4 \cdot P(7p)}_{\text{Produktion nach } 6p} \\
 & - \underbrace{A_{21}^{(6p-6s)} n(6p)}_{\text{Zerfall zum Grundzustand}} - \underbrace{B_{12}^{(6p-9s)} g_v n(6p)}_{\text{Absorption nach } 9s} \\
 & + \underbrace{B_{21}^{(9s-6p)} g_v n(9s) + A_{21}^{(9s-6p)} n(9s)}_{\text{direkter Zerfall nach } 6p} \\
 & + [A_{21}^{(7s-6p)} n(7s) + A_{21}^{(8s-6p)} n(8s) \\
 & + \underbrace{A_{21}^{(5d-6p)} n(5d) + A_{21}^{(6d-6p)} n(6d)}_{\text{Kaskadenzerfälle nach } 6p}]
 \end{aligned}$$

2. Ratengleichung für das obere Niveau $9 \text{ } ^2\text{S}_{1/2}$:

$$\begin{aligned} \frac{dn(9s)}{dt} = 0 = & \underbrace{B_{12}^{(6p-9s)} \cdot \mathcal{I}_\nu n(6p)}_{\text{Absorpt. aus 6p}} - \underbrace{B_{21}^{(9s-6p)} \cdot \mathcal{I}_\nu n(9s)}_{\text{Zerfall durch stim. Emission nach 6p}} \\ & - \underbrace{\sum_i A_{2i}^{(9s-i)} n(9s)}_{\text{spontaner Zerfall in alle erlaubten Zustände}} \end{aligned}$$

Aus der letzten Gleichung folgt:

$$n(9s) = \frac{B_{12}^{(6p-9s)} \cdot \mathcal{I}_\nu n(6p)}{B_{21}^{(9s-6p)} \cdot \mathcal{I}_\nu + \sum_i A_{2i}^{(9s-i)}}$$

In der Ratengleichung für das untere Niveau $6 \text{ } ^2\text{P}_{3/2}$ können der Ausdruck in der Klammer (Kaskadenzerfälle nach 6p) plus die beiden vor ihm stehenden Terme (spontaner und stimulierter, direkter Zerfall nach 6p) günstigstenfalls so groß werden wie der Term, der die Absorption von 6p nach 9s beschreibt. Vergleicht man aber die Absorption nach 9s mit dem spontanen Zerfall in den Grundzustand, so ergibt sich:

$$\frac{A_{21}^{(6p-6s)}}{B_{12}^{(6p-9s)} \cdot \mathcal{I}_\nu} = 212$$

Der Zustand wird nach seiner Besetzung durch die chemolumineszente Reaktion durch spontanen Zerfall in den Grundzustand so schnell leergeräumt, daß Pumpeffekte bei der verwendeten Laserleistung nicht auftreten. Das gilt sogar dann, wenn nach erfolgter Anregung überhaupt keine Reemission in den Ausgangszustand stattfinden würde (eine genaue Rechnung lieferte das Ergebnis, daß 52% aller angeregten Atome zurück nach $6 \text{ } ^2\text{P}_{3/2}$ gelangen).

Bei der Berechnung von $B_{12}^{(6p-9s)} \cdot \rho_\nu$ wurde für die spektrale Energiedichte ρ_ν ein Wert von $3,3 \cdot 10^{-15} \frac{\text{Js}}{\text{m}^3}$ verwendet. Diese Größe ergibt sich mit einem Laserstrahl von $0,25 \text{ cm}^2$ Querschnittsfläche, einer Leistung von $0,25 \text{ mW}$ und einer Linienbreite von 10 MHz (aus /41/).

Mit der Beziehung:
$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot B_{21}$$

folgt für eine Frequenz von $4,55 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ ($\hat{=} 660 \text{ nm}$):

$$A_{21} = 5,8 \cdot 10^{-14} \cdot B_{21}$$

Das Verhältnis von stimulierter zu spontaner Emission ergibt sich daraus zu:

$$\frac{B_{21} \cdot \rho_\nu}{A_{21}} = 0,057$$

Dieses Ergebnis wurde bei der Berechnung des Anteils von Atomen, die zurück in den Ausgangszustand gelangen, bereits berücksichtigt.

Damit vereinfacht sich die Ratengleichung für den Zustand $6 \text{ } ^2\text{P}_{3/2}$ zu:

$$P(6p) + P(5d) + P(7s) + 0,4 P(7p) = (1 + \frac{0,48}{212}) \cdot A_{21}^{(6p-6s)} n(6p)$$

In den analog zu behandelnden Fällen $5 \text{ } ^2\text{D}_{5/2} \rightarrow 8 \text{ } ^2\text{F}_{7/2}$ und $5 \text{ } ^2\text{D}_{3/2} \rightarrow 8 \text{ } ^2\text{F}_{5/2}$ treten keine Kaskadenzerfälle zurück zum Ausgangsniveau auf, so daß die Gleichungen folgendes Aussehen haben:

1. Ratengleichungen für die unteren Niveaus $5^2D_{5/2}$, $5^2D_{3/2}$:

$$\begin{aligned} \frac{dn(5d)}{dt} = 0 = & \underbrace{P(5d) + 0,15 P(7p)}_{\text{Prod. nach 5d}} - \underbrace{A_{21}^{(5d-6p)} n(5d)}_{\text{Zerfall nach 6p}} \\ & - \underbrace{B_{12}^{(5d-8f)} \rho_\nu n(5d)}_{\text{Absorpt. nach 8f}} + \underbrace{A_{21}^{(8f-5d)} n(8f)}_{\text{spont. Reemission}} \\ & + \underbrace{B_{21}^{(8f-5d)} \rho_\nu n(8f)}_{\text{stim. Reemission}} \end{aligned}$$

2. Ratengleichungen für die oberen Niveaus $8^2F_{7/2}$, $8^2F_{5/2}$:

$$\begin{aligned} \frac{dn(8f)}{dt} = 0 = & \underbrace{B_{12}^{(5d-8f)} \rho_\nu n(5d)}_{\text{Absorpt. aus 5d}} - \underbrace{B_{21}^{(8f-5d)} \rho_\nu n(8f)}_{\text{stim. Emission}} \\ & - \underbrace{\sum_i A_{2i}^{(8f-i)} n(8f)}_{\text{spont. Zerfall}} \end{aligned}$$

Aus der zweiten Gleichung folgt:

$$n(8f) = \frac{B_{12}^{(5d-8f)} \rho_\nu n(5d)}{B_{21}^{(8f-5d)} \rho_\nu + \sum_i A_{2i}^{(8f-i)}}$$

Dieselben Überlegungen wie vorhin führen zu dem Ergebnis, daß in diesen beiden Fällen der spontane Zerfall des Zustands gegenüber dem optischen Pumpen ebenfalls der dominierende Vorgang ist. Allerdings ist hier die Beeinflussung durch das elektromagnetische Feld größer, da die 5d-Zustände eine wesentlich höhere Lebensdauer besitzen als das zuvor untersuchte 6p-Niveau.

Nach Vereinfachung der Ratengleichungen analog zum ersten Fall löst man sie nach den gesuchten, relativen Besetzungszahlen auf. Mit den Oszillatorenstärken der verwen-

deten Übergänge /42,43,44,45/ lassen sich die Werte B_{12} , B_{21} und A_{21} berechnen. Diese Angaben schwanken von Autor zu Autor teilweise beträchtlich; die verlässlichsten Werte scheinen die von Agnew et al /44/ experimentell ermittelten zu sein. Sie wurden für die Berechnung verwendet.

Es ergaben sich folgende Zahlenwerte:

$$(1) \quad n'(5 \text{ } ^2D_{5/2}) = \frac{\sum P(5 \text{ } ^2D_{5/2})}{7,6}$$

$$(2) \quad n'(5 \text{ } ^2D_{3/2}) = \frac{\sum P(5 \text{ } ^2D_{3/2})}{9,4}$$

$$(3) \quad n'(6 \text{ } ^2P_{3/2}) = \frac{\sum P(6 \text{ } ^2P_{3/2})}{217,5}$$

Dabei bedeutet $\sum P(\dots)$ die Summe aller durch die chemolumineszente Reaktion in dem jeweiligen Zustand produzierte Atome.

Da der Einfluß des optischen Pumpens in allen Fällen qualitativ erfaßt werden konnte, lassen sich aus n' die relativen Besetzungszahlen n ableiten, die allein von der Reaktion herrühren. Es ist

$$(1) \quad n(5 \text{ } ^2D_{5/2}) = 1,05 \, n'(5 \text{ } ^2D_{5/2})$$

$$(2) \quad n(5 \text{ } ^2D_{3/2}) = 1,04 \, n'(5 \text{ } ^2D_{3/2})$$

$$(3) \quad n(6 \text{ } ^2P_{3/2}) = n'(6 \text{ } ^2P_{3/2})$$

Selbst wenn mit 10-mal höherer spektraler Leistungsdichte gearbeitet worden wäre, müßte die Besetzungszahl im ungünstigsten Fall ($5 \text{ } ^2D_{5/2}$) nur um einen Faktor 1,4 korrigiert werden. Die mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz bestimmbaren Besetzungszahlenverhältnisse werden also durch das Experiment nur leicht verfälscht. Die registrierten Fluoreszenzintensitäten können andererseits mit diesen leicht verfälschten Besetzungszahlen in Bezug gebracht wer-

den. Bezeichnet man mit V den Anteil angeregter Atome, der beim Nachweis des Fluoreszenzlichts unter Verwendung des Interferenzfilters registriert werden konnte, so gilt:

$$\frac{M}{V} \sim n \cdot \rho \cdot B_{12}$$

Dabei ist $M = HWB \cdot I_{\text{exp}} \cdot K$ die in Tab. IX, letzte Spalte, dargestellte Größe der integralen Fluoreszenzlichtintensität des jeweiligen Übergangs. Die Zahlenwerte für V bestimmen sich aus den bekannten Verzweigungsverhältnissen der einzelnen Übergänge /45/ sowie aus dem bereits früher (s.S. 78) berechneten Verhältnis zwischen spontaner und induzierter Emission. Da bei letzterer nur Licht in Richtung des Laserstrahls emittiert wird, kann dieses nämlich nicht zum Nachweis auf den Detektor gelangen.

Da ρ in allen Experimenten gleich ist, kann das Verhältnis der Besetzungszahlen zwischen den Zuständen $5^2D_{5/2}$ bzw. $5^2D_{3/2}$ und dem Zustand $6^2P_{3/2}$ dargestellt werden durch:

$$\frac{n(1)}{n(3)} = 1,05 \cdot \frac{M(1) \cdot V(3) \cdot B_{12}^{(3)}}{M(3) \cdot V(1) \cdot B_{12}^{(1)}}$$

$$\frac{n(2)}{n(3)} = 1,04 \cdot \frac{M(2) \cdot V(3) \cdot B_{12}^{(3)}}{M(3) \cdot V(2) \cdot B_{12}^{(2)}}$$

Die Indizes (1), (2), (3) beziehen sich sinngemäß auf die Zustände $5^2D_{5/2}$, $5^2D_{3/2}$ und $6^2P_{3/2}$, die Faktoren 1,05 und 1,04 korrigieren die Verfälschung des Ergebnisses durch das Experiment (s. vorhergehende Seite). Alle Größen auf der rechten Seite der Gleichung sind bekannt, es ergibt sich:

$$n(5^2D_{5/2}) = 1,99 \cdot n(6^2P_{3/2})$$

$$n(5^2D_{3/2}) = 0,88 \cdot n(6^2P_{3/2})$$

Nimmt man für die Bestimmung der Fluoreszenzintensitäten sowie der Halbwertsbreiten einen Fehler von 20% an, ebenso für die verwendeten Oszillatorenstärken f_{12} , und 10% für korrekte Verzweungsverhältnisse, so lassen sich die eben berechneten Besetzungszahlen mit einer Genauigkeit von $\pm 40\%$ angeben. Eine ähnliche Abschätzung liefert für die noch zu bestimmenden Produktionsraten dasselbe Ergebnis.

Zu deren Berechnung werden zunächst alle aus den Chemolumineszenzmessungen gewonnenen Zählraten zusammengestellt und mit der spektralen Empfindlichkeit S des gesamten Meßsystems normiert (s. Kap. 4.4.). Schließlich wird noch berücksichtigt, daß bei den Zuständen $7p$ und $6d$ wieder ein Verzweungsverhältnis besteht, das die Zählraten zu klein erscheinen läßt:

Übergang	λ [nm]	I_{exp}	$I_{\text{exp}} \cdot S \cdot V$
$7 \ ^2P_{3/2} \rightarrow 6 \ ^2S_{1/2}$	455,6	90	8,8
$7 \ ^2P_{1/2} \rightarrow 6 \ ^2S_{1/2}$	459,4	40	4,0
$6 \ ^2P_{3/2} \rightarrow 6 \ ^2S_{1/2}$	852,3	12000	12000
$6 \ ^2P_{1/2} \rightarrow 6 \ ^2S_{1/2}$	894,6	200	5600
$6 \ ^2D_{3/2} \rightarrow 6 \ ^2P_{1/2}$	875,6	2	6,1

Tab. X Korrektur der experimentell erhaltenen Chemolumineszenzintensitäten zur Bestimmung der Produktionsraten der angeregten Zustände (S = spektrale Empfindlichkeit, V = Verzweungsverhältnis)

Ohne Beeinflussung durch die laserinduzierte Fluoreszenz lauten die Ratengleichungen für die beiden 5d-Niveaus sowie für das 6p-Niveau:

$$\begin{aligned}
 5 \ ^2D_{5/2}: \quad 0 = \dot{n}^{(1)} &= P(^2D_{5/2}) + 0,15 \cdot P(7p) - n^{(1)} \cdot A_{21}^{(1)} \\
 5 \ ^2D_{3/2}: \quad 0 = \dot{n}^{(2)} &= P(^2D_{3/2}) + 0,15 \cdot P(7p) - n^{(2)} \cdot A_{21}^{(2)} \\
 6 \ ^2P_{3/2}: \quad 0 = \dot{n}^{(3)} &= P(^2P_{3/2}) + 0,4 \cdot P(7p) + P(6d) + P(7s) \\
 &+ P(5 \ ^2D_{5/2}) + 0,17 \cdot P(5 \ ^2D_{3/2}) \\
 &- n^{(3)} \cdot A_{21}^{(3)}
 \end{aligned}$$

Der Beitrag der - nicht bekannten - Produktionsrate $P(7s)$ kann vernachlässigt werden, da der Zustand sehr nahe an der Exothermizitätsgrenze liegt. Mit den bekannten Besetzungszahlenverhältnissen (s.S. 81) und den in Tab. X aufgeführten Zählraten, die den Produktionsraten direkt proportional sind, bekommt man für die durch laserinduzierte Fluoreszenz untersuchten Niveaus:

$$\begin{aligned}
 P(5 \ ^2D_{5/2}) &= \left[P(6p) + 0,4 \cdot P(7p) + P(6d) + P(5 \ ^2D_{5/2}) \right. \\
 &\quad \left. + 0,17 \cdot P(5 \ ^2D_{3/2}) \right] \cdot \frac{n^{(1)} \cdot A_{21}^{(1)}}{n^{(3)} \cdot A_{21}^{(3)}} - 0,15 \cdot P(7p) \\
 P(5 \ ^2D_{3/2}) &= (\dots\dots\dots) \cdot \frac{n^{(2)} \cdot A_{21}^{(2)}}{n^{(3)} \cdot A_{21}^{(3)}} - 0,15 \cdot P(7p)
 \end{aligned}$$

Der Summand auf der rechten Seite darf nicht aufgelöst werden, denn die Zählrate, die bei der Wellenlänge 852,3 nm (Übergang $6 \ ^2P_{3/2}$ zum Grundzustand) gemessen wurde, rührt ja von all diesen Beiträgen. Setzt man die relative Meßgröße von 12000 s^{-1} ein (s.Tab.X), so erhält man folgendes Ergebnis:

$$P(5 \text{ } ^2D_{5/2}) = 12000 \cdot \frac{1,99 \cdot 7,3}{1 \cdot 217} - 0,15 \cdot 8,8 = 802 \text{ s}^{-1}$$

$$P(5 \text{ } ^2D_{3/2}) = 12000 \cdot \frac{0,88 \cdot 9,1}{1 \cdot 217} - 0,15 \cdot 8,8 = 442 \text{ s}^{-1}$$

Rückwirkend können damit nun auch die Produktionsraten $P(6 \text{ } ^2P_{3/2})$ und $P(6 \text{ } ^2P_{1/2})$ bestimmt werden:

$$\begin{aligned} P(6 \text{ } ^2P_{3/2}) &= 12000 - 0,4 \cdot 13 - 802 - 0,17 \cdot 442 - 10 \\ &= 11109 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P(6 \text{ } ^2P_{1/2}) &= 5600 - 0,2 \cdot 13 - 0,83 \cdot 442 - 6 \\ &= 5223 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

In Tab. XI werden die relativen Produktionsraten aller untersuchten Energieniveaus zusammengestellt, normiert auf einen Wert von 10000 s^{-1} für die größte Rate. Die Bindungsenergien E_i der jeweiligen Zustände sind in der Tabelle sowohl als Absolutwerte als auch mit der Exothermizität der Reaktion normiert angegeben. Dabei wurde für die Exothermizität E_{exo} nicht der in Kap. 6.3. berechnete Wert verwendet, sondern die Bindungsenergie des höchsten chemolumineszenten Zustands ($6 \text{ } ^2D_{3/2}$). Die Differenz dieser beiden Größen liegt weit innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, in denen E_{exo} rechnerisch ermittelt werden konnte. In der letzten Spalte wurden schließlich die Produktionsraten noch mit ihren statistischen Gewichten g korrigiert.

Zustand i	$E_i \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\frac{E_{\text{exo}} - E_i}{E_{\text{exo}}}$	$P \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$\frac{P}{g} \text{ [s}^{-1}\text{]}$
6 $^2D_{3/2}$	22589	0	5,5	1,4
7 $^2P_{3/2}$	21964	0,0277	7,9	2,0
7 $^2P_{1/2}$	21766	0,0364	3,6	1,8
5 $^2D_{5/2}$	14597	0,354	722	120
5 $^2D_{3/2}$	14499	0,358	398	100
6 $^2P_{3/2}$	11732	0,481	10000	2500
6 $^2P_{1/2}$	11178	0,505	4702	2351

Tab. XI Produktionsraten für das Auftreten eines elektronisch angeregten Cs-Atoms in den aufgeführten Zuständen durch die Reaktion $\text{Cs}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CsO} + \text{Cs}^*$

Die hier dargestellten Produktionsraten sind den differentiellen Wirkungsquerschnitten der chemolumineszenten Reaktion proportional (vgl. Kap. 6.3.). Aus der Art der Abhängigkeit dieser Größen von der Bindungsenergie der jeweiligen Zustände lassen sich Rückschlüsse auf den Ablauf des reaktiven Prozesses ziehen. Diese Überlegungen sind in Kapitel 7 ausgeführt. Zuvor soll jedoch noch versucht werden, den bisher fehlenden Wert der Produktionsrate von atomarem Caesium im Grundzustand zu bestimmen, denn damit könnte eine Aussage über den Gesamtwirkungsquerschnitt der untersuchten Reaktion gemacht werden.

6.4.2. Abschätzung der Erzeugung der Alkaliatome im Grundzustand

In den meisten chemolumineszenten Reaktionen, in denen ein elektronisch angeregtes Alkaliatom auftritt, ist die Bestimmung des Anteils, der im Grundzustand ausläuft, bisher unterblieben. Diese Größe ist aber von beträchtlichem Interesse, weil z.B. bei einer evtl. vorliegenden Besetzungsinversion ein System für einen chemischen Laser im sichtbaren Spektralbereich gefunden wäre.

Da aus einem Alkalidimerenstrahlofen auch unter günstigsten Bedingungen mehr Atome als Dimere austreten, ist die Bestimmung der aus der Reaktion mit Dimeren stammenden Grundzustands-Atomkonzentration außerordentlich schwierig. Obwohl, wie im folgenden dargelegt wird, auch bei dem hier beschriebenen Experiment die Bestimmung dieser Größe fehlgeschlagen ist, wird der Versuch trotzdem beschrieben; er zeigt deutlich die aufgetretenen Probleme sowie andere physikalische Phänomene, die bei dem Experiment beobachtet werden konnten.

In allen dazu durchgeführten Experimenten wurde die Laserfrequenz auf den Übergang $6\ ^2S_{1/2} \rightarrow 7\ ^2P_{1/2}$ der Cs-Atome des Reaktandenstrahls abgestimmt. Anschließend wurde versucht, die Änderung der Absorption zu messen, die beim An- und Abschalten der chemischen Reaktion auftrat. Der Grund, warum genau der erwähnte Übergang bei 459,44 nm zur Bestimmung der Besetzung des Grundzustands herangezogen wurde, liegt daran, daß alle anderen vom Grundzustand erreichbaren Energieniveaus von Cs in Wellenlängenbereichen liegen, die mit Farbstofflasern im Ein-Moden-Betrieb noch nicht zugänglich sind. Der Übergang zum anderen Feinstrukturterm des 7p-Niveaus, $6\ ^2S_{1/2} \rightarrow 7\ ^2P_{3/2}$ bei 455,65 nm wurde deshalb nicht verwendet, weil die Hyperfeinstrukturaufspaltung dieses Systems nicht aufgelöst werden kann und damit die Linienform des Fluoreszenzsignals unklar bleibt (s. vorhergehendes Kap.).

Mit dem Betrag des Kernspins von $I = \frac{7}{2}$ spalten die beiden ausgewählten Niveaus $6\ ^2S_{1/2}$ und $7\ ^2P_{1/2}$ jeweils in zwei Hyperfeinstrukturzustände mit den Hyperfeinstrukturquantenzahlen $F = 3$ bzw. 4 auf. Mit der Auswahlregel

$$\Delta F = 0, \pm 1$$

ergeben sich somit vier erlaubte Übergänge. Die Hyperfeinstrukturkonstanten A der beiden Zustände sind sehr gut bekannt [46,47], so daß eine Berechnung der exakten Lage der einzelnen Komponenten möglich ist. Mit

$$A(6\ ^2S_{1/2}) = 2298,1\ \text{MHz}$$

$$A(7\ ^2P_{1/2}) = 100,2\ \text{MHz}$$

und der Formel für die Hyperfeinstrukturaufspaltung des jeweiligen Niveaus,

$$\Delta E = \frac{1}{2} \cdot A \cdot [F' \cdot (F'+1) - F'' \cdot (F''+1)]$$

erwartet man folgendes Termschema:

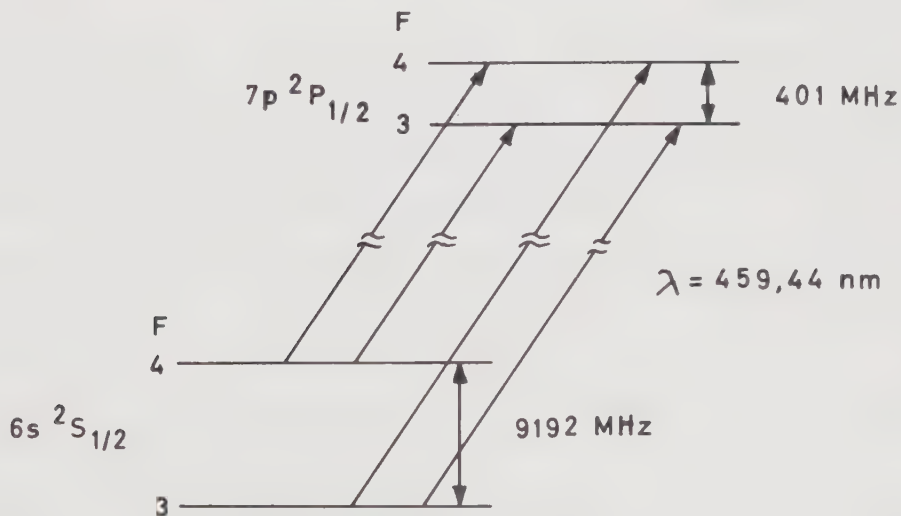


Abb. 20 Termschema und Übergänge zwischen den Hyperfeinstrukturniveaus des Systems $6\ ^2S_{1/2} \leftarrow 7\ ^2P_{1/2}$ in Caesium (nicht maßstabsgetreu).

Aus den Übergangswahrscheinlichkeiten der untersuchten Niveaus /38/ ergeben sich direkt die relativen Intensitäten der einzelnen Linien. Die Halbwertsbreiten können mit den Parametern des Alkaliofens berechnet werden, so daß die gemessenen Spektren mit den vorhergesagten verglichen werden können.

Werden Teilchen in einem Gasvolumen durch laserinduzierte Fluoreszenz untersucht, so ergeben sich die Linienbreiten ihrer Übergänge aus der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$ dieser Teilchen gemäß:

$$\Delta\nu_D = 2 \cdot \frac{\bar{v}}{c} \cdot \nu$$

c Lichtgeschwindigkeit

ν Frequenz des Übergangs

In einem Atomstrahl wird diese inhomogene Linienverbreiterung um den Faktor C (jedoch nicht unter die natürliche Linienbreite) verringert, wenn der Laser senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Atomstrahls eingestrahlt wird. Dabei ist C das Kollimationsverhältnis des Teilchenstrahls.

Diese Größe kann in der vorliegenden Arbeit entweder aus dem Durchmesser der begrenzenden Blende des Alkalistrahls sowie deren Abstand von der Düsenöffnung bestimmt werden (s. Kap. 4.2.2.), oder (genauer) direkt anhand einer Photographie, die die Umrisse des Alkalistrahls sichtbar macht.

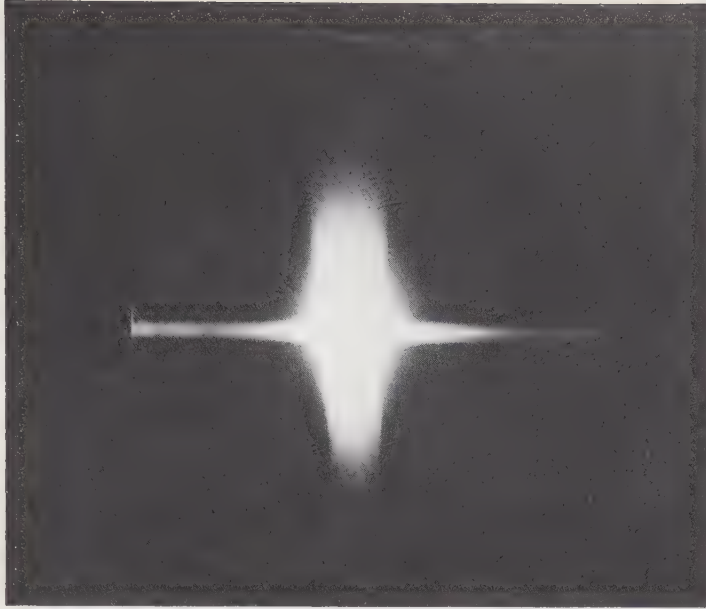


Abb. 21 Photographie eines Natrium-Atomstrahls, der durch laserinduzierte Fluoreszenz sichtbar gemacht wurde

Die Atome, die den Laserstrahl kreuzen, werden angeregt und emittieren das Licht isotrop. Damit können auch Teilchen außerhalb des Überlappungsbereichs des Lasers mit dem Atomstrahl Licht absorbieren und wieder reemittieren, so daß der gesamte Atomstrahl sichtbar wird. Da sich überdies in der ganzen Vakuumkammer ein Untergrund von Alkalidampf befindet ($p < 2 \cdot 10^{-6}$ mbar), ist der Laserstrahl auch außerhalb des Atomstrahls sichtbar. Das ist trotz der dort sehr geringen Teilchenzahldichte wegen der hohen Energiedichte des Laserlichts möglich.

Mit dem wahrscheinlichsten Wert für die Geschwindigkeit der Caesium-Atome bzw. -Dimere von

$$\bar{v} = 1,4 \cdot 353 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 494 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (\text{s. Kap. 6.1.2.})$$

läßt sich bei der Wellenlänge von 459,44 nm ($\hat{=} 6,53 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$) eine Linienbreite von

$$\Delta \nu = 2 \cdot \nu \cdot \frac{\bar{v}}{c} \cdot c^{-1}$$

$$\Delta\nu = 2 \cdot 6,53 \cdot 10^{14} \cdot \frac{494}{3 \cdot 10^8} \cdot \frac{5,25}{78} = 145 \text{ MHz}$$

angeben. Dabei ist C das aus der Photographie entnommene Kollimationsverhältnis.

Das Spektrum der vier Übergänge zwischen den Hyperfeinstrukturkomponenten hat damit folgendes Aussehen:

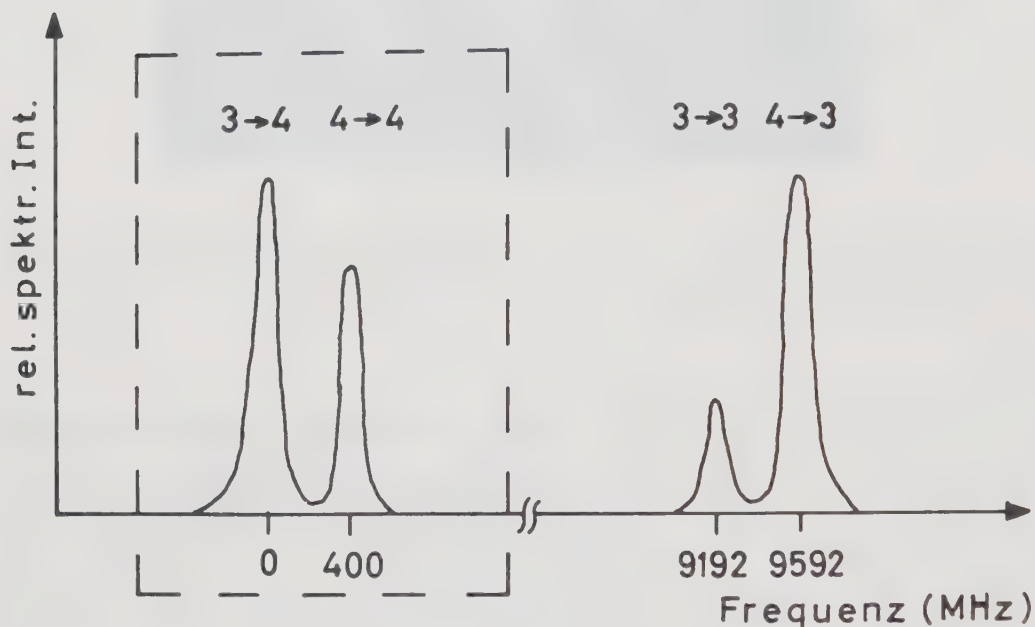


Abb. 22 Errechnete Linienstruktur der vier Übergänge zwischen den Hyperfeinstrukturturniveaus der Zustände $6 \text{ } ^2\text{S}_{1/2}$ und $7 \text{ } ^2\text{P}_{1/2}$. Das experimentell untersuchte Liniendublett ist eingerahmt.

Im Experiment wurde immer nur das niederfrequente Hyperfeinstruktur-Dublett registriert, da dies zur Bestimmung der Grundzustandsbesetzung ausreichend ist. Das höherfrequente wurde - im richtigen Frequenzabstand und mit den vorhergesagten, relativen Intensitäten - wenige Male nachgewiesen. Durch das Auftreten von zwei Linien mit sehr genau bekanntem Frequenzabstand hat man eine Kali-

brierungsmöglichkeit für die Frequenzvariation, so daß die experimentelle Bestimmung der Linienbreite leicht bewerkstelligt werden konnte.

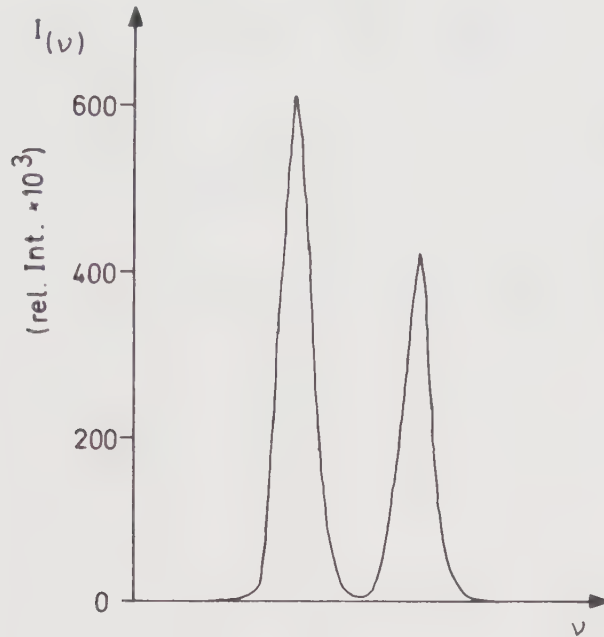


Abb. 23 Experimentell erhaltenes Fluoreszenzsignal bei Anregung des ungestörten Caesium-Atomstrahls

Aus einer großen Anzahl von Messungen, wie eine in Abb. 23 dargestellt ist, ergab sich eine Linienbreite von 115 MHz ± 10 MHz für die einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten.

Der rechnerisch zu 145 MHz ermittelte Wert (s.S. 89/90) hängt nur vom Kollimationsverhältnis C und der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$ der Strahlteilchen ab. Da C sehr genau bestimmt werden konnte, wurde offensichtlich eine zu hohe Strahlgeschwindigkeit angenommen. Diese Überlegung erscheint plausibel, wenn man berücksichtigt, daß bereits der experimentell bestimmte Wert der Strahlteilchendichte viel geringer ausfiel als der rechnerische (s. Kap. 6.1.2.), d.h. daß die Überschallstrahlquelle nicht ideal arbeitete. Dann aber ist die Vorkollimation der Strahlteilchen schlechter und die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen niedriger.

Die bisher beschriebenen Experimente wurden nur an Cesiumatomen gemacht, die aus der Alkaliquelle stammten. Die eigentliche Messung sollte die Cesiumatome nachweisen, die bei der chemolumineszenten Reaktion im Grundzustand entstehen. Es wurde nun also Sauerstoff in das Reaktionszentrum gelassen und das Experiment mittels laser-induzierter Fluoreszenz wiederholt. In einem dritten Versuch wurde die Mikrowellengasentladung eingeschaltet und wieder ein Spektrum aufgenommen. Alle drei Messungen sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

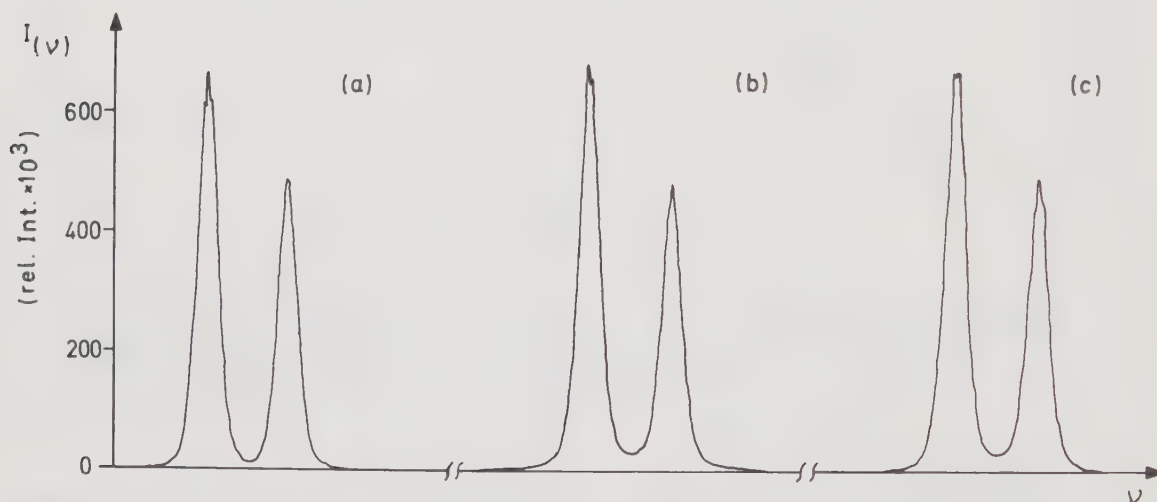


Abb. 24 Spektren desselben Hyperfeinstrukturdubletts bei einem ungestörten Cesium-Atomstrahl (a), einem mit Sauerstoff gekreuzten Atomstrahl (b) und einem mit Sauerstoff bei eingeschalteter Mikrowellengasentladung gekreuzten Cesium-Atomstrahl (c)

Fließen durch den Sauerstoffeinlaß 30 SCCM O_2 , so läßt sich ein kleiner Unterschied zu dem unter (a) registrierten Spektrum feststellen: die Linienbreiten nehmen geringfügig zu, eine Änderung der relativen Intensitäten kann dagegen nicht beobachtet werden. Ist zusätzlich die Mikrowellengasentladung eingeschaltet, so sieht das Spektrum (c) genauso aus wie Spektrum (b). Damit ist eine

qualitative Unterscheidung zur ersten Messung möglich, nicht aber eine zwischen Experimenten der beiden letztgenannten Arten.

Um die Unterschiede besser herausarbeiten zu können, wurde fortan mit der in Kap. 5.2.3. beschriebenen Methode des phasengekoppelten Nachweises durch Modulation des Sauerstoffstrahls gearbeitet. Damit wird vom Zähler nur der Anteil des gesamten Fluoreszenzsignals wiedergegeben, der sich dann ändert, wenn Sauerstoffatome bzw. -moleküle auf den Alkalistrahls stoßen. Es muß allerdings darauf geachtet werden, daß die Zählraten in den Kanälen A und B nicht durch Sättigung des Photomultipliers verfälscht werden. Die resultierenden Kurven lassen sich leicht interpretieren:

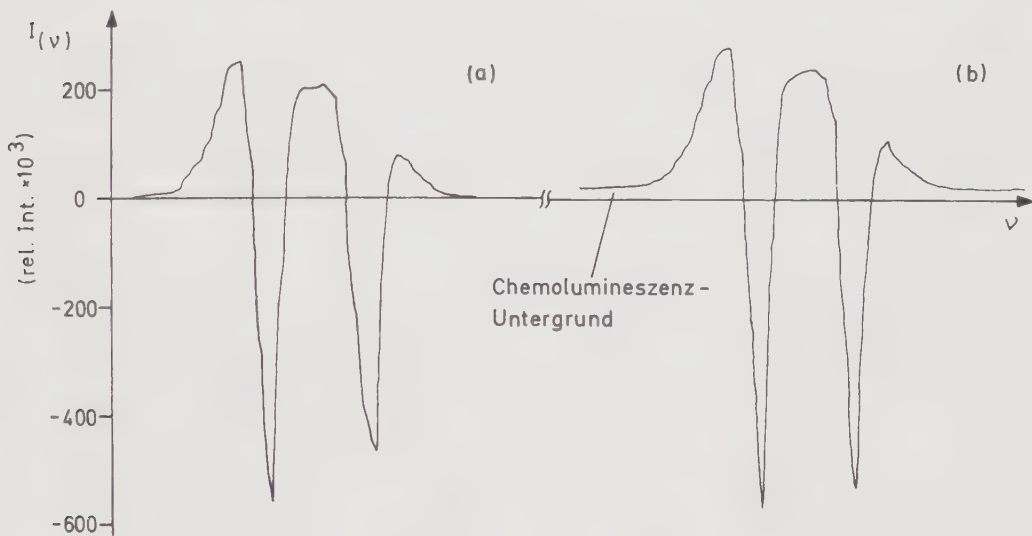


Abb. 25 Differenz der Fluoreszenzsignale eines ungestörten Caesium-Atomstrahls und eines mit O_2 (Spektrum (a)) bzw. eines mit $O_2 + O$ gekreuzten Caesium-Atomstrahls (Spektrum (b))

Stellt man zunächst sicher, daß im Kanal A immer dann Fluoreszenzsignale gezählt werden, wenn der Unterbrecher Sauerstoffteilchen zum Reaktionszentrum gelangen läßt, und im Kanal B dann, wenn dieser Strahl geblockt ist (Beweis durch ein positives Chemolumineszenzsignal in der (A-B)-Anzeige), so muß sich bei Frequenzen, die weiter von der Linienmitte entfernt liegen, ein positives Signal ergeben: durch Stöße mit den Sauerstoffteilchen bekommen die Caesiumatome in dem kollimierten Strahl größere Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung. Damit wird die Verteilung der Geschwindigkeitskomponenten parallel zur Lasereinstrahlrichtung ebenfalls breiter, und eine größere Frequenzverschmierung der Resonanzkurve ist die Folge. Wenn aber nun Caesiumatome in einem Frequenzbereich auftreten, in dem sie im ungestörten Zustand nicht zu finden waren, müssen in der Linienmitte welche fehlen, was sich in einem negativen Signal bemerkbar macht. Eine weitere Information aus Abb. 25 betrifft die Abschwächung des Alkali- strahls durch den deutlich erhöhten Restgasdruck in der Vakuumapparatur ($2 - 6 \cdot 10^{-4}$ mbar gegenüber $2 \cdot 10^{-6}$ mbar): das Integral über die gesamte Kurve ist nicht Null, sondern negativ. In Kanal B wurden also - summiert über alle Frequenzen - mehr Teilchen registriert als in Kanal A. Das kann nur daher rühren, daß der Caesiumstrahl bereits durch Streuung an den Sauerstoffteilchen geschwächt wird, bevor er den Laserstrahl kreuzt.

Es fällt auf, daß die auftretende Linienverbreiterung nicht symmetrisch, sondern hauptsächlich zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Wie aber aus der Photographie des leuchtenden Alkalistrahls ersichtlich ist, trifft der Teilchenstrahl nicht ganz im rechten Winkel auf den Laserstrahl, der die Apparatur von "rechts" nach "links" durchsetzt. Dadurch wird beim Stoß von Sauerstoff- und Caesiumteilchen eine Streuung in die "linke" Hälfte der Vakuumapparatur bevorzugt, was bei der genannten Laser-

strahlrichtung einer verstärkten Rotverschiebung entspricht. Der Beweis für diese Behauptung konnte durch eine Messung erbracht werden, für die der Alkalistrahle neu einjustiert und darauf eine fast völlig symmetrische Fluoreszenzverteilung registriert werden konnte.

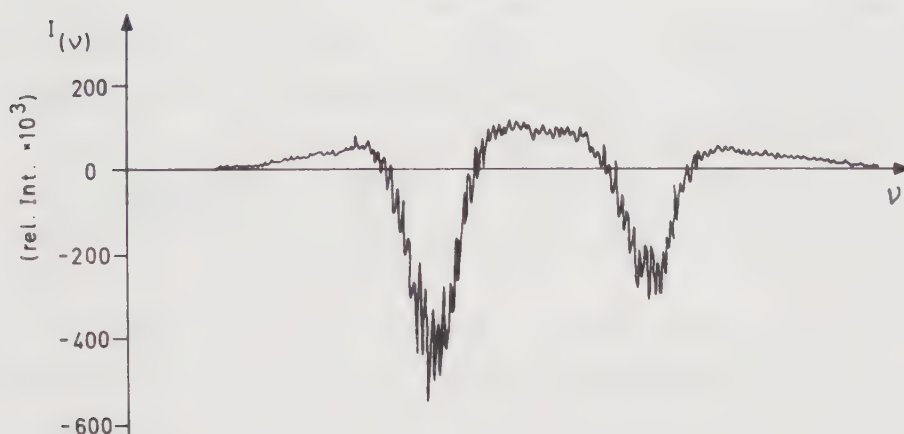


Abb. 26 Messung wie in Abb. 25 (a) mit neu einjustiertem Alkalistrahle und besserer Frequenzauflösung (5 MHz/Meßpunkt)

Auch bei dieser Meßmethode ist jedoch kein Unterschied zwischen den Spektren bei ein- oder ausgeschalteter Mikrowellengasentladung zu entdecken.

Die folgende Abschätzung soll obige Feststellung erklärlich machen. In einer Arbeit von Rothe und Bernstein /48/ wurden die totalen Wirkungsquerschnitte für die Wechselwirkung von Kalium- und Caesiumatomen in einem Teilchenstrahl mit einer ganzen Reihe von Gasen bestimmt. Darunter befanden sich auch die Systeme O_2 -K, N_2 -K und N_2 -Cs. Die Streuung von O_2 an Caesium wurde nicht untersucht, sie dürfte aber von N_2 -Cs nur sehr geringfügig abweichen, analog zu der minimalen Differenz zwischen O_2 -K und N_2 -K. Mit dieser Annahme ergibt sich für die Streuung von Caesium-

atomen an Sauerstoffmolekülen ein totaler Wirkungsquerschnitt von:

$$\tilde{\sigma}(\text{Cs-O}_2) = 815 \text{ \AA}^2 (\pm 15\%)$$

Da etwa 30-mal so viele Sauerstoffmoleküle wie -atome und etwa dreimal so viele Caesiumatome wie -dimere zum Reaktionszentrum gelangen (vgl. Kap. 6.1.1. und 6.1.2.), müßte der Wirkungsquerschnitt für die Steuerung von Caesiumdimeren an Sauerstoffatomen $\tilde{\sigma}(\text{Cs}_2\text{-O})$ einen Wert von etwa $70000 \text{ \AA}^2$ annehmen, um einen mit der zuvor erwähnten Streuung vergleichbaren Effekt hervorzurufen!

Aus diesem Grund wurde das in Kap. 5.2.3. beschriebene Verfahren zur Registrierung einer integralen Fluoreszenzlichtintensität entwickelt. Als erstes Ergebnis wurde dabei die Abschwächung des Alkalistrahls durch die Sauerstoffteilchen bestätigt, denn die nach N Frequenzdurchläufen des Lasers im Speicherregister (A-B) aufscheinende Zahlengröße war stets deutlich negativ. Da Kanal A nur dann Fluoreszenzintensitäten aufsummierte, wenn der Sauerstoffstrahl zum Reaktionszentrum gelangen konnte und Kanal B dann, wenn er geblockt war, ist diese Interpretation eindeutig.

Zog man von der Zählrate, die man bei eingeschalteter Mikrowellengasentladung erhielt, den Betrag ab, der vom Licht der Chemolumineszenz herrührte, und verglich diesen Wert mit der integralen Fluoreszenzlichtintensität eines nur mit O_2 gekreuzten Caesiumstrahls, so konnte ein kleiner Effekt festgestellt werden: meist war die Zählrate, die aus der Streuung mit dem molekularen Sauerstoff stammte, etwas kleiner als die, die aus der Streuung an O_2 plus einigen Prozenten atomaren Sauerstoffs herrührte. Das kann zum einen daran liegen, daß ein Sauerstoffstrahl, der zu 97% aus Molekülen und zu 3% aus Atomen besteht, eine geringere Abschwächung des Alkali-

strahls bewirkt als ein reiner O_2 -Strahl, oder tatsächlich daran, daß durch eine Reaktion gemäß



neue Caesiumatome dem Anregungsvolumen zugeführt werden.

Geht man davon aus, daß die Streuung von Caesium-Molekülen an molekularem Sauerstoff keine Caesium-Atome erzeugt, so läßt sich die bei abgeschalteter Mikrowellengasentladung registrierte Zählrate $Z_{(-)}$ in folgender Weise mit dem Wirkungsquerschnitt in Verbindung bringen (vgl. Kap. 6.3.):

$$Z_{(-)} \sim -\tilde{\sigma}(Cs-O_2) \cdot [O_2] \cdot [Cs]$$

Die Relativgeschwindigkeiten aller im folgenden verglichenen Streuteilchen sind beinahe gleich; sie werden vernachlässigt.

Bei der Durchführung der Experimente wurde ein konstanter Sauerstoff-Gasfluß von 30 SCCM eingestellt. Da beim Einschalten der Mikrowellengasentladung aus einem Sauerstoffmolekül zwei Atome entstehen, müssen mehr Teilchen als zuvor in die Vakuumapparatur gelangen. Mit der bekannten Effizienz der Sauerstoffdissoziation von 1:30 gilt dann für die Zählrate $Z_{(+)}$:

$$\begin{aligned} Z_{(+)} \sim & -\tilde{\sigma}(Cs-O_2) \cdot \frac{59}{60} \cdot [O_2] \cdot [Cs] - \tilde{\sigma}(Cs-O) \cdot \frac{2}{60} \cdot [O_2] \cdot [Cs] \\ & + \tilde{\sigma}(Cs_2-O) \cdot \frac{2}{60} \cdot [O_2] \cdot [Cs_2] \end{aligned}$$

Die reaktive Streuung Cs_2-O wird mit einem Pluszeichen berücksichtigt, da sie Caesiumatome erzeugt und damit der Abschwächung des Strahls entgegenwirkt.

Das Verhältnis der Streuquerschnitte $\tilde{\sigma}(Cs-O)/\tilde{\sigma}(Cs-O_2)$ kann aus den Polarisierbarkeiten der drei verschiedenen

Teilchen abgeschätzt werden /48,49,50/. Es ist

$$\frac{\tilde{\sigma}(\text{Cs}-\text{O})}{\tilde{\sigma}(\text{Cs}-\text{O}_2)} = 0,7$$

Da außerdem $[\text{Cs}_2] = \frac{1}{3} \cdot [\text{Cs}]$ ist (s. Kap.6.2.1.), folgt:

$$\begin{aligned} Z_{(+)} \sim & -\tilde{\sigma}(\text{Cs}-\text{O}_2) \cdot \frac{59}{60} \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{Cs}] - 0,7 \cdot \tilde{\sigma}(\text{Cs}-\text{O}_2) \cdot \frac{2}{60} \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{Cs}] \\ & + \tilde{\sigma}(\text{Cs}_2-\text{O}) \cdot \frac{2}{60} \cdot [\text{O}_2] \cdot \frac{1}{3} \cdot [\text{Cs}] \end{aligned}$$

$$Z_{(+)} \sim -\frac{60,4}{60} \cdot \tilde{\sigma}(\text{Cs}-\text{O}_2) \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{Cs}] + \frac{1}{90} \cdot \tilde{\sigma}(\text{Cs}_2-\text{O}) \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{Cs}]$$

Ohne die reaktive Streuung von Cs_2 an O müßte also die Abschwächung des Alkalistrahls bei eingeschalteter Mikrowellengasentladung noch geringfügig größer sein als bei abgeschalteter!

Da experimentell genau das Gegenteil beobachtet wurde (Anstieg der Zählrate um etwa 2%), sollte dieser Zuwachs allein der reaktiven Streuung zugeschrieben werden. Mit

$$\Delta Z = Z_{(+)} - Z_{(-)} \quad \text{folgt:}$$

$$\frac{\Delta Z}{Z_{(-)}} = 0,02 = \frac{-\frac{60,4}{60} \cdot \tilde{\sigma}(\text{Cs}-\text{O}_2) + \frac{1}{90} \cdot \tilde{\sigma}(\text{Cs}_2-\text{O})}{\tilde{\sigma}(\text{Cs}-\text{O}_2)}$$

Mit dem auf S.96 erwähnten Wert für $\tilde{\sigma}(\text{Cs}-\text{O}_2)$ ergibt sich daraus:

$$\tilde{\sigma}(\text{Cs}_2-\text{O}) = 1956 \text{ \AA}^2$$

Ein Wirkungsquerschnitt in dieser Größenordnung ist für eine reaktive Streuung äußerst unwahrscheinlich. Aus der Berechnung ist jedoch ersichtlich, daß eine nur minimale Änderung des gesamten Sauerstoffflusses enorme Auswirkungen auf den Wert von $\tilde{\sigma}(\text{Cs}_2-\text{O})$ hat. Gelangen durch irgendwelche Vorgänge bei der Mikrowellengasentladung (z.B.

Abbrennen der Teflonschicht im Innern des Quarzrohrs, s. Kap. 4.2.1.) nur 1% weniger Sauerstoffmoleküle in den Anregungsbereich des Lasers, so reduziert sich der eben berechnete Wirkungsquerschnitt bereits um die Hälfte! Auch bei anderen Parametern der Messung (Registrierzeit des Fluoreszenzspektrums, Laserleistung, Caesium-Strahldichten) genügt eine kleine Abweichung vom vorgewählten Wert, um große Unsicherheiten bei der Bestimmung von $\sigma(\text{Cs}_2\text{-O})$ hervorzurufen.

Allerdings konnte die Tatsache, daß bei eingeschalteter Mikrowellengasentladung mehr Caesiumatome im Grundzustand in den Kreuzungsbereich des Lasers geraten als bei abgeschalteter, in einem letzten Versuch bestätigt werden. Dazu wurde wieder ein phasengekoppelter Nachweis verwendet, jedoch diesmal die Mikrowellengasentladung selbst moduliert. Weil die Modulationsfrequenz nicht höher als 50 Hz und die Durchstimmgeschwindigkeit des Lasers nicht kleiner als $20 \frac{\text{MHz}}{\text{s}}$ gewählt werden konnte, mußte eine relativ grobe Abtastung der spektralen Intensitätsverteilung in Kauf genommen werden ($\approx 40 \text{ MHz/Meßpunkt}$). Der Modulationsgrad betrug maximal 70% (s. Kap. 5.2.3.).

Das beste Ergebnis eines solchen Experiments zeigt Abb. 27:

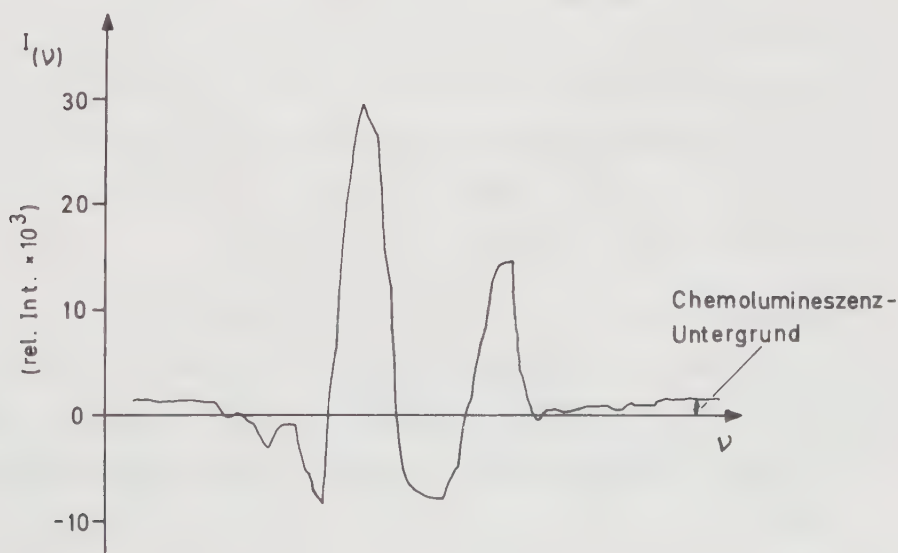


Abb. 27 Differenzsignal eines mit Sauerstoff gekreuzten Caesiumstrahls bei modulierter Mikrowellengasentladung

Nachdem zuvor wieder sichergestellt wurde, daß in Kanal A des Photonenzählers nur dann eingezählt wurde, wenn die Mikrowellengasentladung eingeschaltet war und in Kanal B dann, wenn diese ausgeschaltet war, läßt sich daraus ablesen: bei eingeschalteter Mikrowellengasentladung gelangen mehr Atome in den Anregungsbereich des Lasers als bei abgeschalteter (Integral der Kurve ist positiv), außerdem besitzen sie dann eine schmalere Verteilung ihrer Geschwindigkeitskomponenten parallel zur Laserstrahlrichtung.

Vergleicht man das eben dargestellt Spektrum mit den Kurven von Abb. 25, so stellt man eine verblüffende Ähnlichkeit fest. Da Abb. 25 nur die Abschwächung eines Caesiumstrahls durch atomaren bzw. molekularen Sauerstoff darstellt, liegt der Schluß nahe, das neue Spektrum als eine Verminderung dieser elastischen Streuung zu deuten. Es ist nämlich äußerst unwahrscheinlich, daß die Geschwindigkeitsverteilung der neu hinzugekommenen Atome genau der des ursprünglichen Caesium-Atomstrahls entspricht, wenn diese Atome aus einer reaktiven Kollision stammen!

Das erhaltene Spektrum wird deshalb mit einer Verringerung des Sauerstoffflusses durch einen nicht näher untersuchten Effekt bei der Mikrowellengasentladung erklärt. Die aus der chemischen Reaktion stammenden Caesiumatome (zumindest die chemolumineszenten Zustände besetzen den Grundzustand nach kurzer Zeit) tragen bei einem realistischen Gesamtwirkungsquerschnitt von vielleicht $100 \text{ \AA}^2$ so wenig zum resultierenden Signal bei, daß sie davon nicht getrennt registriert werden können.

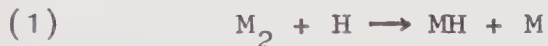
Zusammenfassend läßt sich zu diesem Teil der Experimente sagen: durch den großen Streuquerschnitt bei Stößen von Sauerstoffatomen und -molekülen mit Caesiumatomen kann über die Besetzung des Caesium-Grundzustands durch die

chemische Reaktion $\text{Cs}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CsO} + \text{Cs}$ keine Aussage gemacht werden. Dabei war zusätzlich erschwerend, daß die Konzentrationen der Reaktanden $[\text{O}]$, $[\text{Cs}_2]$ viel geringer sind als die der an der elastischen Streuung teilnehmenden Partner. Kleine Änderungen der Parameter der elastischen Streuung bewirken deshalb so große Signaländerungen, daß der Effekt der reaktiven Streuung daneben nicht nachweisbar ist.

7. Diskussion der Ergebnisse

Es ist aufschlußreich, die hier untersuchten Reaktionen mit ähnlichen Experimenten an Alkalidimeren zu vergleichen, um zu einer Deutung der erhaltenen Ergebnisse zu gelangen.

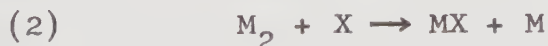
Bei der von Lee et al /33/ behandelten Reaktion:



M Alkaliatom (ebenso im folgenden)

H Wasserstoffatom

wurde von keinem der beiden Reaktionsprodukte Chemolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich nachgewiesen. Im System



X Halogenatom

konnte dagegen durch die aufgetretene Chemolumineszenz eine elektronische Anregung sowohl des Produktmoleküls

als auch des Produktatoms nachgewiesen werden /5,51,52/. Abgesehen von der Tatsache, daß dieses Ergebnis durch die Berechnung der Exothermizitäten der beiden Reaktionen plausibel gemacht werden kann, wird das experimentell erhaltene Resultat auch aus Korrelationsdiagrammen zwischen den elektronischen Zuständen vor und nach dem reaktiven Stoß verständlich.

Hierbei wird angenommen, daß die Reaktanden-Ausgangszustände adiabatisch über einen Zwischenkomplex bestimmter Symmetrie in die Produktzustände übergehen. Nach dem Aufbauprinzip für mehratomige Moleküle /53/ werden also diejenigen Zustände der Reaktionsprodukte mit denen der Reaktanden korrelieren, die zu einem Zwischenkomplex gleicher Symmetrie führen.

Bei der Berechnung dieser elektronischen Zustände wurde davon ausgegangen, daß sowohl bei den Reaktionen (1), (2) als auch der hier untersuchten Reaktion

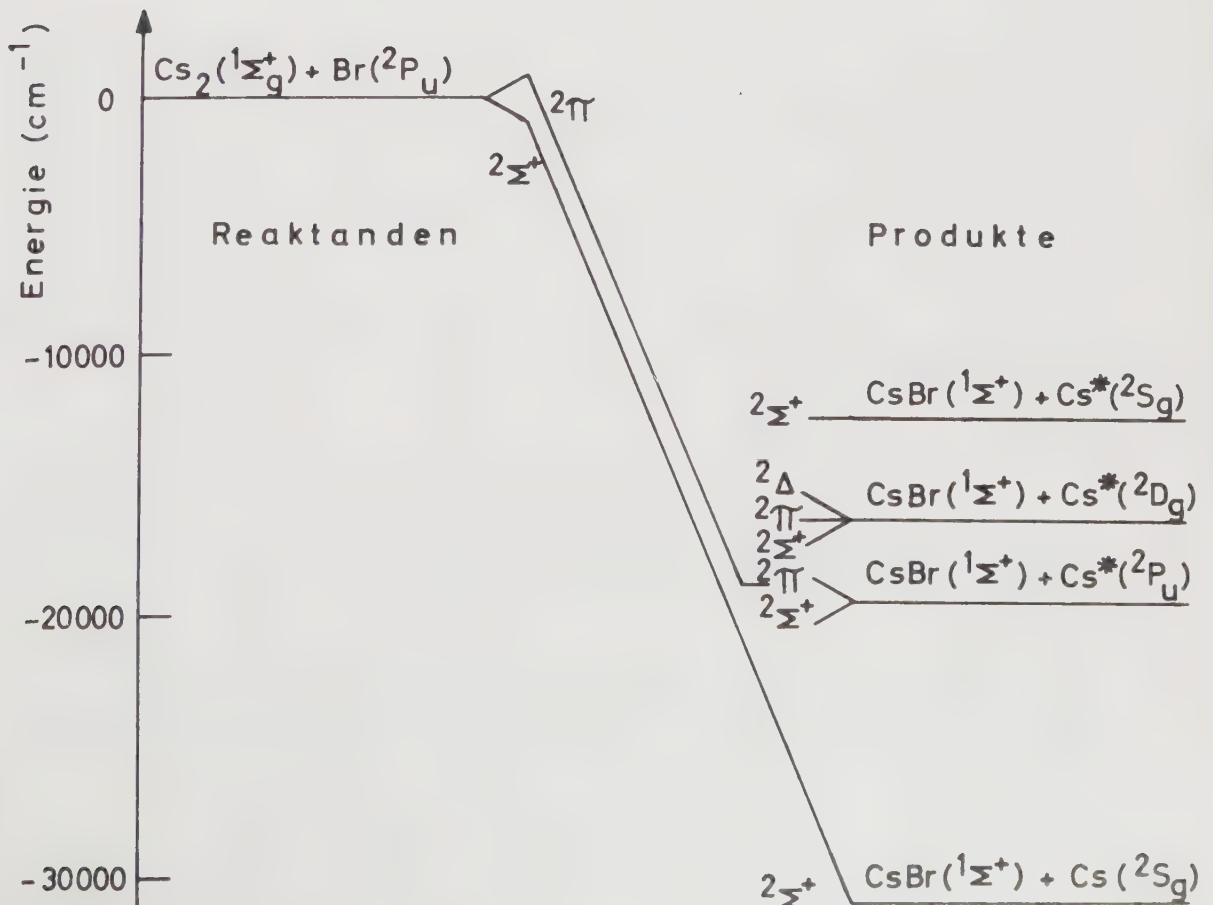
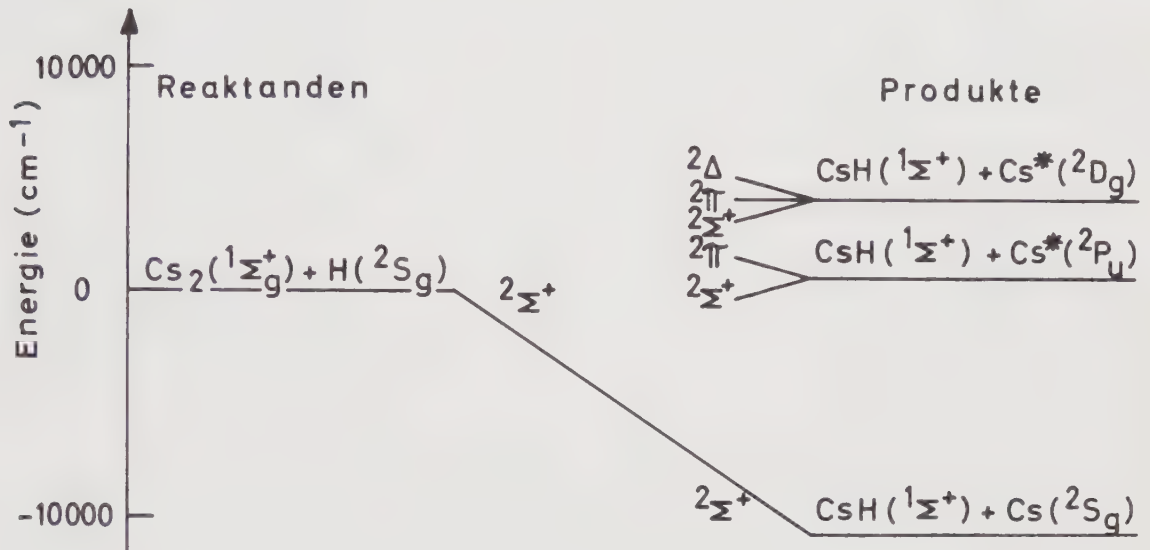


O Sauerstoffatom

der dreiatomige Zwischenkomplex als lineares Molekül vorliegt. Die Kollision kann zwar auch so verlaufen, daß eine gewinkelte Konfiguration zustandekommt, aber die daraus berechneten Symmetrien ergeben keine qualitativen Unterschiede in den Korrelationsdiagrammen. Da aufgrund der Kinetik des Prozesses der Zwischenkomplex nicht in einer symmetrischen Form A-B-A vorliegt, ist keine Unterscheidung zwischen geraden und ungeraden Termen zu treffen. Die gesamte Energie vor dem reaktiven Stoß wird Null gesetzt, die Zustände der Reaktionsprodukte werden entsprechend ihrer darauf bezogenen Relativenergie in die Graphik eingefügt (es ist offensichtlich, daß bei einer Reaktion von "links" nach "rechts" im folgenden

Bild nur Zustände mit negativer Relativenergie besetzt werden können).

Mit diesen Annahmen und mit den bekannten elektronischen Zuständen der Reaktanden ergeben sich folgende Korrelationsdiagramme:



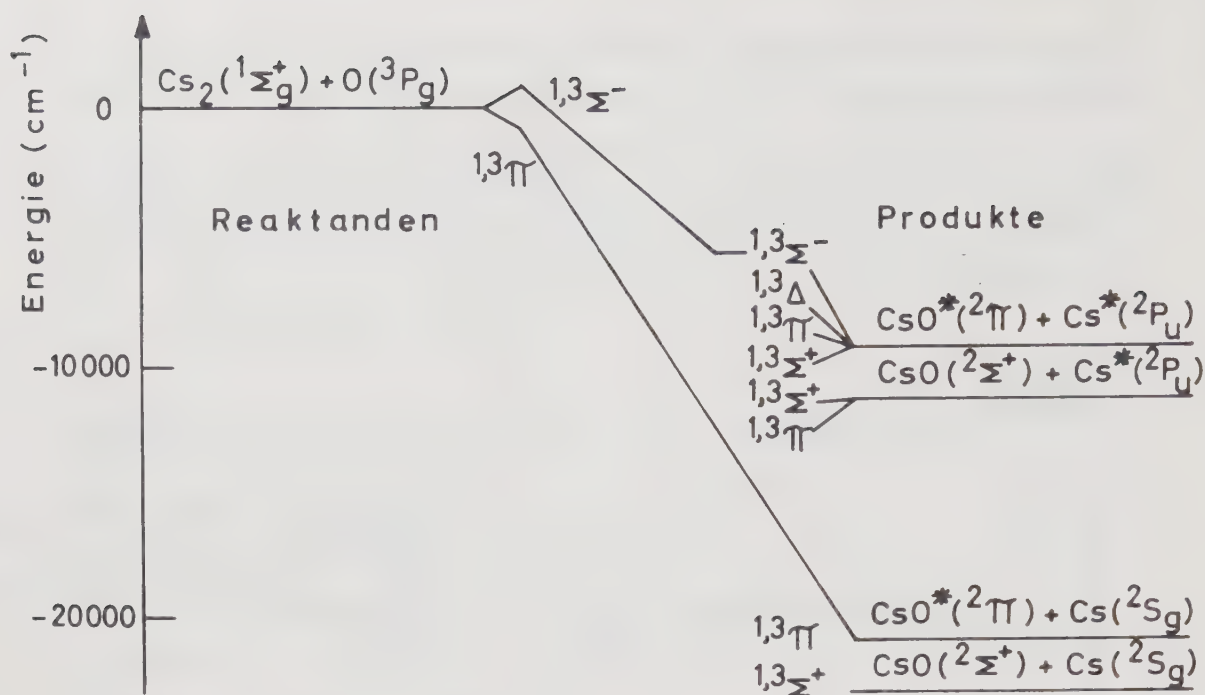


Abb. 28 Korrelationsdiagramme für die Reaktionen dreier verschiedener Atome mit dem Alkalidimer Cs_2

Im Gegensatz zur Reaktion von Caesiummolekülen mit atomarem Wasserstoff werden in den Systemen (2) und (3) jeweils elektronisch angeregte Reaktionsprodukte benötigt, um alle aus den Reaktandenzuständen konstruierbaren Elektronenkonfigurationen besetzen zu können. Besäßen die Alkalioxide nicht einen sehr tiefliegenden, elektronisch angeregten Zustand (s. Kap.5.2.1.), so würde eine Besetzung des auslaufenden Alkaliatoms im Grundzustand unmöglich sein.

Der hier besprochene Reaktionstyp weist somit bezüglich der Anregung des Produktatoms große Ähnlichkeit mit (2) auf, auch wenn durch die geringere Exothermizität bei weitem nicht so viele Niveaus besetzt werden können.

Da - wie bei den Alkali-Halogenreaktionen - im Molekül MO hauptsächlich eine ionische Bindung vorliegt, wie

Lindsay et al feststellten /54/, liegt es nahe, die Reaktion mit dem Harpunenmodell von Polanyi /55/ und Magee zu vergleichen /56,57/. In diesem wird bei der Annäherung eines Reaktanden mit kleinem Ionisationspotential (M_2) an einen mit großer Elektronenaffinität (O) der erste ein Elektron abgeben, das sich an den zweiten anlagert. Dieser bereits in einigen Å Abstand mögliche Ladungsaustausch bewirkt eine sofortige starke Coulombanziehung des Ionenpaars ($M_2^+-O^-$) mit anschließender Bildung eines stabilen Moleküls (MO) und Abstoßung eines Atoms (M). Der maximale Abstand zwischen den Reaktanden, bei dem dieser Austauschprozess noch stattfinden kann, ist umgekehrt proportional zur Differenz aus Ionisationspotential und Elektronenaffinität /58/:

$$R_{\max} \sim \frac{1}{IP-EA} = \frac{1}{\Delta E}$$

Daraus folgt für den Wirkungsquerschnitt der mit dem Harpunenmodell beschriebenen Reaktion:

$$\sigma_{\text{harp}} \approx \pi R_{\max}^2 \sim \left(\frac{1}{\Delta E}\right)^2$$

Damit kann man die qualitative Aussage machen, daß die Wirkungsquerschnitte mit abnehmender Differenz ΔE zunehmen werden, wie etwa in der Reihe $Na_2 \rightarrow Cs_2$. Diese Vorhersage wird experimentell bestätigt:

	IP $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}\right]$	IP-EA $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}\right]$	$(\sigma/\sigma(Cs))_{\text{harp}}$	$(\sigma/\sigma(Cs))_{\text{exp}}$
Na_2	473	331	0,46	0,0055
K_2	385	243	0,85	0,21
Rb_2	377	234	0,92	0,51
Cs_2	367	224	1	1

Tab. XII Wirkungsquerschnitte für eine reaktive Streuung von Alkalidimeren an Sauerstoff, berechnet mit dem Harpunenmodell bzw. experimentelle Ergebnisse aus den Chemolumineszenzmessungen (vgl. Tab. VIII)

Die Werte für die Ionisationspotentiale der Alkalidimere sind aus /21/, der Wert für die Elektronenaffinität von Sauerstoff aus /59/, es ist $EA = 1,47$ eV.

Die großen Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden Verhältnissen können damit erklärt werden, daß zur Verhältnissbildung der experimentell ermittelten Wirkungsquerschnitte nur die Werte für das Auftreten eines elektronisch angeregten Atoms eingesetzt wurden. Falls bei allen vier Reaktionen das Verhältnis zwischen Atomen im Grund- oder in angeregten Zuständen konstant wäre, würde sich daraus kein Fehler ergeben. Es gibt aber zwei Gründe, daß dies nicht erwartet werden kann. Zum einen stellt man fest, daß der elektronische Grundzustand der Alkalioxide für NaO und KO ein $^2\Pi$ -Zustand ist, der für die Moleküle RbO und CsO dagegen ein $^2\Sigma^+$ -Zustand. Damit sieht aber das Korrelationsdiagramm für z.B. $Na_2 + O$ etwas anders aus als das für $Cs_2 + O$ (vgl. Abb. 28) und der Wirkungsquerschnitt für ein auslaufendes Alkaliatom im Grundzustand kann zunehmen, während der für ein angeregtes Atom geringer sein wird.

Zum anderen hängt der Wirkungsquerschnitt für ein angeregtes Atom stark davon ab, wie weit dieser Zustand energetisch von der Exothermizitätsgrenze der Reaktion entfernt liegt. Z.B. liegt das Niveau $3p$ in Natrium ganz nahe an dieser Grenze (s. Abb. 16), und der Wirkungsgrad für die Besetzung dieses Zustands ist entsprechend klein (vgl. Tab. VIII). Es ist also durchaus möglich, daß die Verhältnisse der totalen Wirkungsquerschnitte der untersuchten Reaktionen dem aus dem Harpunenmodell vorhergesagten Verhältnis viel besser folgen als die eben abgeleiteten Größen. Um diese Behauptung erhärten zu können, werden die (nur im Fall von $Cs_2 + O$ vorliegenden) Produktionsraten für verschiedene elektronische Zustände des auslaufenden Atoms mit einer statistischen Theorie der Reaktion interpretiert /60,61/.

Ausgehend von der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls eines Reaktionskomplexes zu ganz bestimmten Endprodukten nur von der Gesamtenergie und dem gesamten Drehimpuls dieser Endprodukte abhängt, läßt sich für die zu bestimmten Niveaus i gehörigen Wirkungsquerschnitte σ_i folgende Relation aufstellen /62/:

$$\sigma_i = g_i \cdot a (E_{\text{exo}} - E_i)^b$$

Dabei ist g_i das statistische Gewicht des jeweiligen Zustands, $(E_{\text{exo}} - E_i)$ die bei der Besetzung des Niveaus i mit der Energie E_i noch verbleibende freie Energie, a und b sind Konstanten. Die gesamte Exothermizität der Reaktion wurde wieder mit der Energie des $6^2D_{3/2}$ -Zustands von Caesium gleichgesetzt, da dieses Niveau in Chemolumineszenz noch beobachtet werden konnte, hingegen der nur 43 cm^{-1} höher liegende $6^2D_{5/2}$ -Zustand nicht mehr. Für b wird aus der statistischen Theorie ein Zahlenwert von ca. 2 vorhergesagt. Eine mikrokanonische Beschreibung der Zustände von Produktatomen bei Kollisionen zwischen Atomen und zweiatomigen Molekülen errechnet aus der Zahl der Freiheitsgrade der Produkte einen Wert von $b = 2,5$ /63/. Mit diesem Parameter wurden die relativen Wirkungsquerschnitte berechnet und mit den gemessenen verglichen (s. Tab XI, letzte Spalte: $\frac{P}{g}$). Zur Ankopplung wurde die Konstante a so gewählt, daß beide Größen für das stärkste chemolumineszente Niveau, $6p$, zusammenfallen:

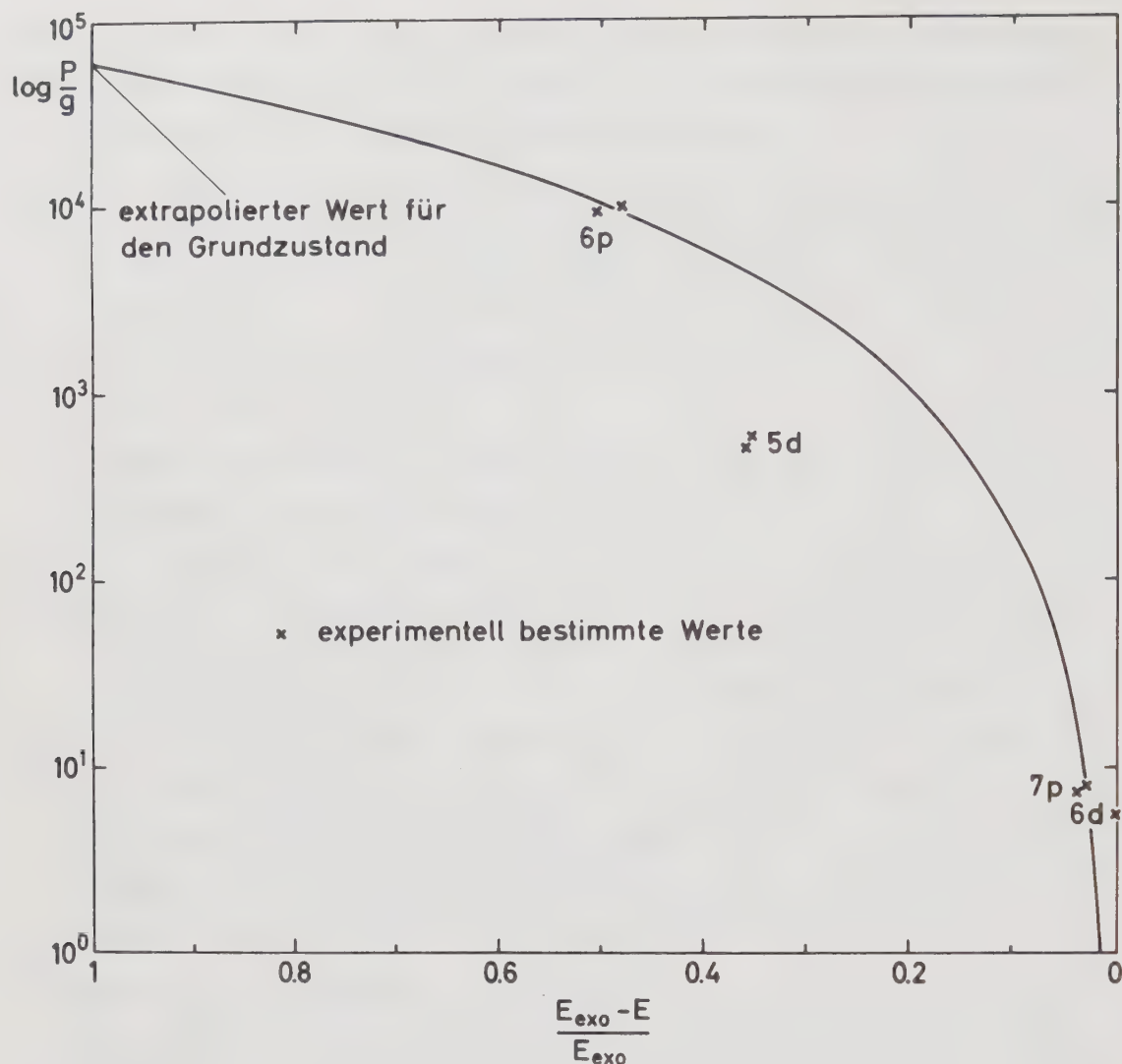


Abb. 29 Vergleich der experimentell bestimmten Produktionsraten (*) des in verschiedenen elektronischen Zuständen auslaufenden Cesium-Atoms mit einer aus der statistischen Theorie berechneten Kurve

Bei der erwähnten Ankopplung an die 6p-Niveaus stimmen die gemessenen Produktionsraten der 7p-Niveaus recht genau mit der theoretischen Kurve überein, während sie für das 5d-Dublett um fast eine Größenordnung zu gering ausfallen. Das bedeutet, daß noch andere, in der statistischen Theorie nicht berücksichtigten Effekte eine Rolle bei der Besetzung der Energieniveaus spielen.

Mit Hilfe der einfachen Gleichung für die Wirkungsquerschnitte $\tilde{\sigma}_i$ in den einzelnen Zuständen i (s.S.107) kann in allen vier untersuchten Alkalidimer-Sauerstoff-Reaktionen der Wirkungsquerschnitt für die Produktion eines Grundzustandsatoms $\tilde{\sigma}_{(Gr)}$ zumindest formal hingeschrieben werden. Macht man dasselbe für das niedrigste angeregte Niveau (das sind stets die zu den D-Linien der Alkali-atome führenden 2P -Zustände), so kann man für jede Reaktion die Konstante a aus der erwähnten Gleichung eliminieren, und es gilt:

$$\frac{\tilde{\sigma}_{(Gr)}}{\tilde{\sigma}_{(2P)}} = \frac{g_{(Gr)}}{g_{(2P)}} \cdot \left(\frac{E_{exo}}{E_{exo} - E_{(2P)}} \right)^{5/2}$$

Aus den Chemolumineszenzexperimenten sowie aus den Experimenten mittels laserinduzierter Fluoreszenz geht hervor, daß die Näherung:

$$\tilde{\sigma}_{(tot)} \approx \tilde{\sigma}_{(Gr)} + \tilde{\sigma}_{(2P)}$$

bei allen Reaktionen anwendbar ist. Da aber die Zahlenwerte für $\tilde{\sigma}_{(2P)}$ bekannt sind (s. Tab. VIII), lassen sich damit die totalen Wirkungsquerschnitte bestimmen:

$$\tilde{\sigma}_{(tot)} \approx \left(\frac{\tilde{\sigma}_{(Gr)}}{\tilde{\sigma}_{(2P)}} + 1 \right) \cdot \tilde{\sigma}_{(2P)}$$

Diese Werte selbst sowie ihre Verhältnisse untereinander werden nun noch einmal den Zahlen gegenübergestellt, die sich aus dem Harpunenmodell ableiten lassen. Neben den bereits in Tab. XII aufgeführten Verhältnissen können auch hier Absolutwerte abgeschätzt werden, und zwar gemäß:

$$\tilde{\sigma}_{(tot)}^{harp} \approx \left(\frac{14,35}{\Delta E} \right)^2 \cdot \pi \quad (\Delta E \text{ in eV, aus /58/})$$

Die folgende Tab. XIII zeigt deutlich, daß nun nicht nur die Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte der verschiede-

nen Reaktionen experimentell und theoretisch erstaunlich gut übereinstimmen, sondern auch die Absolutwerte.

	E_{exo}	$\frac{\tilde{\sigma}_{\text{Gr}}}{\tilde{\sigma}_{(2P)}}$	$\tilde{\sigma}_{(\text{tot})}^{\text{exp}}$	$\tilde{\sigma}_{(\text{tot})}^{\text{harp}}$	$\tilde{\sigma}_{\text{rel}}^{\text{exp}}$	$\tilde{\sigma}_{\text{rel}}^{\text{harp}}$
$\text{Na}_2 + \text{O}$	228	83	2,1 .. 21	55	0,16	0,46
$\text{K}_2 + \text{O}$	260	3,3	4,0 .. 40	103	0,30	0,85
$\text{Rb}_2 + \text{O}$	255	3,3	9,9 .. 99	111	0,73	0,92
$\text{Cs}_2 + \text{O}$	270	2,0	13,5 .. 135	120	1	1

Tab. XIII Totale Wirkungsquerschnitte der Reaktionen von Alkalidimeren mit Sauerstoffatomen sowie deren Verhältnis untereinander, ermittelt aus experimentellen Ergebnissen mit Hilfe der statistischen Theorie bzw. theoretisch ermittelt aus dem Harpunenmodell (Energien in $\frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}$, totale Wirkungsquerschnitte in $\text{\AA}^2$)

Der zu starke Abfall der Wirkungsquerschnitte für die Reaktionen mit Natrium und Kalium (oder ebenso: der zu starke Anstieg für die Reaktionen mit Rubidium und Caesium) ist möglicherweise damit verknüpft, daß sich genau zwischen Kalium und Rubidium die Änderung der Symmetrie des Grundzustands von $^2\pi$ nach $^2\Sigma^+$ vollzieht (s.S.106).

Die absolute Größenordnung der Wirkungsquerschnitte sowie die gute Übereinstimmung zweier verschiedener Theorien zeigen, daß die untersuchten Reaktionen richtig interpretiert worden sind.

Literaturverzeichnis

- /1/ M. Ogawa, Sci. Light 3, 47 (1954)
- /2/ S. Chapman, Astrophys. J. 90, 309 (1939)
- /3/ P.E. Charters, J.C. Polanyi, Can. J. Chem. 38, 1742 (1960)
- /4/ D. Golomb, H.S. Hoffman, G.T. Best, J. Geophys. Res. 80, 1363 (1975)
- /5/ W.S. Struve, J.R. Krenos, D.L. McFadden, D.R. Herschbach, J. Chem. Phys. 62, 404 (1975)
- /6/ T.G. Slanger, J. Chem. Phys. 69, 4779 (1978)
- /7/ T.G. Slanger, G. Black, J. Chem. Phys. 64, 3767 (1976)
- /8/ W. Jost (ed.), "Physical Chemistry Vol. VI B, Kinetics of Gas Reactions" Academic Press, New York (1975)
- /9/ R.J. Gordon, Y.T. Lee, D.R. Herschbach, J. Chem. Phys. 54, 2393 (1971)
- /10/ K. Bergmann, U. Hefter, P. Hering, Chem. Phys. 32, 329 (1978)
- /11/ M.P. Sinha, A. Schultz, R.N. Zare, J. Chem. Phys. 58, 549 (1973)
- /12/ F. Kohlrausch, "Praktische Physik Bd.I" B.G. Teubner (1968)
- /13/ "JANAF Thermochemical Tables IIInd ed.", NSRDS (1971)
- /14/ G.zu Putlitz, E.W.Weber, A. Winnacker (eds.), "Atomic Physics Vol. 4" Plenum Press, New York (1975)
- /15/ D.R. Miller, D.F. Patch, Rev. Sci. Instr. 40, 1566 (1969)
- /16/ N.F. Ramsey, "Molecular Beams" Univ. Press, (1956)
- /17/ A. Kantrowitz, J. Grey, Rev. Sci. Instr. 22, 328 (1951)
- /18/ P.P. Wegener, "Molecular beams and low density gas dynamics" M. Dekker Inc., New York (1974)
- /19/ M. Kaminsky, "Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces" Springer, Heidelberg (1965)
- /20/ "Handbook of Chemistry and Physics" The chemical rubber Co., Cleveland, Ohio (1971)
- /21/ K.P. Huber, G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. IV, Constants of diatomic molecules" Van Nostrand, Princeton, N.Y. (1979)
- /22/ L. Marton, D. Williams, "Methods of experimental physics Vol. 3, part B" Academic Press, New York (1974)

- /23/ J.B. Fenn, J.B. Anderson, R.P. Andres, G. Maise, Proc. Int. Symp. Rarefield Gasdyn., 4th, Toronto, 2, 106 (1966)
- /24/ W. R. Frederickson, Phys. Rev. 34, 207 (1929)
- /25/ K.P. Lawley (ed.) "Advances in chemical physics Vol XXX" J. Wiley and sons, New York (1975)
- /26/ G.W. Black, M.A.D. Fluendy, Chem. Phys. Lett. 69, 260 (1969)
- /27/ Gehrtsen-Kneser-Vogel, "Physik" Springer, Heidelberg (1977)
- /28/ M.C. Moulton, D.R. Herschbach, J. Chem. Phys. 44, 3010 (1965)
- /29/ W.H. Evans, R. Jacobson, T.R. Munson, D.D. Wagman J. Res. Natl. Bur. Std. 55, 83 (1955)
- /30/ A.G. Gaydon "Dissociation energies and spectra of diatomic molecules", Chapman & Hall, London (1968)
- /31/ "Selected values of chemical thermodynamic properties" Circular of the NBS (1952)
- /32/ R.R. Herm, D.R. Herschbach, J. Chem. Phys. 52, 5783 (1970)
- /33/ Y.T. Lee, R.J. Gordon, D.R. Herschbach J. Chem. Phys. 54, 2410 (1971)
- /34/ W.J. Moore "Physical Chemistry", Prentice-Hall, N.J. (1972)
- /35/ R. Gupta, W. Happer, L.K. Lam, S. Svanberg, Phys. Rev. A8, 2792 (1973)
- /36/ A. Rosen, J. Lindgren, Physica Scripta, 6, 109 (1972)
- /37/ G. Belin, L. Holmgren, S. Svanberg, Physica Scripta 14, 39 (1976)
- /38/ E.U. Condon, G.H. Shortley, "The theory of atomic spectra" University Press, Cambridge (1959)
- /39/ P. Tsekeris, Ph.D. Thesis, Columbia University (1975)
- /40/ R. Gupta, Hyperfine Interactions 4, 79 (1978)
- /41/ A.P. Thorne, "Spectrophysics" Chapman & Hall, London (1974)
- /42/ M. Fabry, J. Quant. Spectr. Rad. Transf. 16, 127 (1976)
- /43/ P.M. Stone, Phys. Rev. 127, 1151 (1962)
- /44/ L. Agnew, C. Summers, Proc. 7th. int. Conf. on Phenomena in ionized Gases Vol VII, 574 at Belgrade (1965)
- /45/ A. Lindgard, S.E. Nielsen, At. Data & Nuc. Data Tables, 19, 534 (1977)
- /46/ G. zu Putlitz, "Exakte Ergebnisse der Naturwissenschaften" Springer Series, Heidelberg (1964)
- /47/ C.F. Mulks, T. Lee, T.P. Das, S.D. Mahanti Phys. Rev. A13, 1271 (1976)

- /48/ E.W. Rothe, R.B. Bernstein, J. Chem. Phys. 31, 1619 (1959)
- /49/ D.R. Bates (ed.), Advances in atomic and molecular physics" Academic Press, New York (1977)
- /50/ J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, "Molecular theory of gases and liquids" J. Wiley & sons, New York (1954)
- /51/ W.S. Struve, T. Kitagawa, D.R. Herschbach
J. Chem. Phys. 54, 2759 (1971)
- /52/ R.C. Oldenborg, J.L. Gole, R.N. Zare,
J. Chem. Phys. 60, 4032 (1974)
- /53/ G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. III, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules" Van Nostrand, Princeton, N.Y. (1966)
- /54/ D.M. Lindsay, D.R. Herschbach, A.L. Kwiram,
J. Chem. Phys. 60, 315 (1974)
- /55/ M. Polanyi, "Atomic Reactions" Williams & Norgate, London (1932)
- /56/ J.L. Magee, J. Chem. Phys. 7, 652 (1939)
- /57/ J.L. Magee, J. Chem. Phys. 8, 687 (1940)
- /58/ R.D. Levine, R.B. Bernstein, "Molecular reaction dynamics" Oxford University Press, New York (1974)
- /59/ M. Karplus, R.N. Porter, "Atoms & Molecules" W.A. Benjamin Corp., Menlo Park, Calif. (1970)
- /60/ J.C. Keck, J. Chem. Phys. 29, 410 (1958)
- /61/ P. Pechukas, J.C. Light, C. Rankin, J. Chem. Phys. 44 794 (1966)
- /62/ J.R. Krenos, J.C. Tully, J. Chem. Phys. 62, 420 (1975)
- /63/ C.B. Moore (ed.), Chemical and biochemical applications of lasers Vol II" Academic Press, New York (1977)

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Walther für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse und die tatkräftige Unterstützung bei der Lösung auftretender Probleme.

Herrn Dr. H. Figger danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit bei der Durchführung der Experimente und der Interpretation der Ergebnisse.

Den Herren H. Käsbauer und K. Stockinger sowie der mechanischen Werkstatt der ehem. Projektgruppe für Laserforschung danke ich für ihre Unterstützung, die wesentlich zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen hat.

LEBENS LAUF

Name: Robert Straubinger

Geburtsdatum: 4. Juli 1952

Geburtsort: Garmisch-Partenkirchen

Staatsangehörigkeit: deutsch

Eltern: Josef Straubinger, Steuerberater
Ida Straubinger, geb. Schmid

Familienstand: seit April 1980 verheiratet mit
Isolde Straubinger, geb. Walz

Ausbildungsweg:

Volksschule 1958 - 1962 in Garmisch-Partenkirchen

Gymnasium 1962 - 1971 in Garmisch-Partenkirchen

Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität
München

Vordiplom 1973

Diplom 1977

Promotionsstudium an der Ludwig-Maximilians-Universität
München von 1977 bis 1980

Seit 1. August 1980 Angestellter bei der Firma Hörmann Entwicklungs GmbH in Eglharting/München

